Über die

Einwirkung anorganischer Verbindungen auf das Drehungsvermögen von Dextrose und Lävulose.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

OTTO WEBER

Apotheker

aus **Melle** (Hannover).

ACAD. LANDW. HOCHSCH. BERLIN

Rostock 1904.

Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben,
G. m. b. H.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Referenten:
Herr Professor Dr. **Michaelis.**
Herr Professor Dr. **Matthiessen.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552724_0045

Einleitung.

Bekanntlich gibt es unter den chemischen Körpern eine ganze Anzahl, welche die Fähigkeit besitzen, die Ebene des polarisierten Lichtstrahls abzulenken, optisch aktiv zu sein. Wir kennen solche Substanzen sowohl im krystallisierten als auch im amorphen — gelösten — bezw. flüssigen Zustand. Für ersteren Zustand liegt der Grund des Drehungsvermögens in erster Linie in dem Bau der Krystalle, für den zweiten in der unsymmetrischen Struktur der Molekel. Diese Verhältnisse haben Van't Hoff und gleichzeitig Le Bel aufgedeckt, und ihre hierüber aufgestellte Theorie hat sich durch eine grosse Zahl direkter Untersuchungen bestätigen lassen.

Die Van't Hoff-Le Bel'sche Theorie besagt, dass in jedem optisch aktiven Körper wenigstens ein sogenanntes asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten ist, d. h. ein Kohlenstoffatom, dessen vier Valenzen durch vier von einander verschiedene Atome bezw. Atomgruppen abgesättigt sind. Kennt man daher die Konstitutionsformel einer Verbindung genau, kann man Rückschlüsse auf eine eventuell vorhandene optische Aktivität machen. Von vornherein ein Urteil über die Grösse der Drehung zu geben, ist jedoch

vorläufig nicht möglich. Guye[1]) hat den Versuch gemacht, die Grösse der Drehung direkt als Funktion der Gewichte der die vier Valenzen sättigenden Gruppen aufzufassen, aber seine Annahmen sind angesichts der zahlreichen Beobachtungen, die dieser Theorie widersprechen, vorläufig als nicht zulässig anzusehen. Wir sind daher bei solchen Untersuchungen immer auf die direkte Messung angewiesen.

Die Stärke der optischen Aktivität drückt man ziffernmässig aus durch die Höhe der spezifischen Drehung, die wir an den Körpern beobachten. Wir verstehen unter spezifischer Drehung nach dem Vorgange Biots die Ablenkung, welche das polarisierte Licht beim Durchgang durch eine Schicht des aktiven Körpers von einem Dezimeter Länge erleiden würde, wenn der Körper in dem Volumen von einem Kubikzentimeter ein Gramm aktiver Substanz enthielte.

Bestimmen wir diesen Zahlenwert für einen und denselben aktiven Stoff unter verschiedenen Verhältnissen, so finden wir, dass er nicht etwa eine Konstante darstellt, sondern von mannigfachen Umständen, Temperatur u. s. w. beeinflusst wird. Besonders fallen die Änderungen der spezifischen Drehung auf, welche dadurch hervorgerufen werden, dass neben den aktiven Körpern noch gleichzeitig inaktive Substanzen vom polarisierten Licht durchstrichen werden. Hier sind in erster Linie die Lösungsmittel, vermittelst welcher ein fester aktiver

[1]) Guye C. r. 116, 1378, 1451.

Stoff verflüssigt wird, von meist grösserem Einfluss. Ebenso verhalten sich aber auch andere inaktive Körper, Salze u. s. w., die man den Lösungen der aktiven Substanz zusetzt. Zahlreiche Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen vor; schon Biot, der Begründer der Polarimetrie, stellte umfangreiche Studien hierüber an, und nach ihm haben sich viele andere Forscher mit diesem Problem beschäftigt.

Die diesen Drehungsänderungen zu Grunde liegenden Ursachen sind jedenfalls verschiedener Art und nicht leicht für jeden Fall festzustellen. Über die Gesamtheit der hier in Betracht kommenden Umstände lässt sich Landolt folgendermassen aus: „Es beruhen, je nach der Natur der beiden Stoffe, die auftretenden Erhöhungen oder Erniedrigungen des Drehungsvermögens auf Änderungen des chemischen Gleichgewichts, des Dissoziationsgrades, oder auf dem Entstehen von Verbindungen.“. Zwei Gruppen von Körpern haben in dieser Richtung hin besonders zu Untersuchungen gedient, die aktiven Oxysäuren mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen: Äpfelsäure, Weinsäure, Chinasäure und die Zuckerarten.

Bei den Zuckerarten wurden die betreffenden Arbeiten vielfach durch den Umstand veranlasst, dass bei der Bestimmung der Zucker in Lösungen auf polarimetrischem Wege durch die Gegenwart anorganischer Salze Störungen eintraten. So hat, um nur ein Beispiel anzuführen, Farnsteiner die Einwirkung der Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle auf Rohrzucker untersucht. Diese Salze wie

auch die Karbonate, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Acetate, Citrate und Hydroxyde der Alkalien und Borax bewirkten durchgängig eine Verminderung der Drehung. Bei steigendem Salzzusatz geht die anfängliche Erniedrigung manchmal, so bei Calciumchlorid allmählich in eine Erhöhung über. In ähnlicher Weise wurden die Körper der Mannitgruppe studiert. Bei dieser erstreckten sich die Untersuchungen besonders auf die Wirkung der Molybdänsäure, Wolframsäure, Arsensäure, Borsäure nebst ihren Salzen, und es ergab sich, dass in den meisten Fällen durch diese Zusätze inaktiver Natur eine wesentliche Drehungssteigerung der aktiven Substanz hervorgerufen wurde.[1]) Der Grund für die Änderung ist in diesen Fällen wohl darin zu suchen, dass aus aktiver und inaktiver Substanz sich feste Zusammensetzungen in der Lösung ausbilden, denen dann als solchen ein besonderes, gesteigertes Drehungsvermögen zukommt.

Eine analoge Untersuchung, deren Resultate sich im nachstehenden finden, habe ich an den beiden Zuckerarten Dextrose und Lävulose durchgeführt. Auch bei diesen Körpern sind vereinzelte Beobachtungen einschlägiger Art bereits früher angestellt worden, ich habe jedoch getrachtet, möglichst verschiedenartige, inaktive anorganische Substanzen zu verwenden, um ein Bild zu bekommen, ob vielleicht einzelne Körpergruppen des periodischen Systems

[1]) Vignon (Annal. Chem. phys. (5) 2, 433). Klein (C. r. 89, 484). Gernez (C. r. 112, 1360).

in besonderer Weise Drehungsänderungen hervorzurufen imstande sind. Gleichzeitig ermittelte ich in vielen Fällen die elektrischen Leitfähigkeiten der betreffenden Lösungen, in der Hoffnung, durch diese zwei unabhängigen Beobachtungsverfahren zu einem Urteil darüber zu gelangen, ob als Ursache der Drehungsänderungen die Bildung von Molekularkomplexen angesehen werden könnte.

Versuchsanordnung.

Zur Ausführung der Drehungsmessungen diente ein Halbschattenapparat nach Lippich, dessen Kreisteilung die Winkel auf hundertstel Grade ablesen liess. Die Beobachtungen wurden sämtlich bei einer Temperatur von 20^0 ausgeführt, die durch Benutzung eines Wasserbadrohres während des Versuchs konstant blieb. Als Lichtquelle benutzte ich meist durch eine Schicht von Kaliumbichromat gereinigtes Natriumlicht, in einzelnen Fällen auch andere durch Landolt'sche Strahlenfilter erzeugte Lichtarten. Die angegebenen Winkelmessungen bilden das Mittel aus mindestens je zehn Ablesungen der Ablenkungswinkel und des Nullpunktes.

Die Zusammensetzung der Lösungen aus Zucker und der zuzufügenden inaktiven Substanz wurde stets in bestimmten molekularen Verhältnissen gehalten.

Die Lösungen selbst stellte ich in den meisten Fällen durch Einwägen der Komponenten in ein 50 cc Kölbchen und Auffüllen zur Marke bei 20° her. Der Einfluss der Birotation wurde durch Erhitzen der reinen Zuckerlösungen eliminiert, nach dem Erkalten erfolgte dann erst der Zusatz der inaktiven Substanz und die Fertigstellung der Probeflüssigkeit. Die Berechnung der spezifischen Drehungen $[\alpha]$ des Gemisches bezieht sich immer auf die Konzentration der aktiven Substanz und erfolgte nach der Formel $[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{l \cdot c}$, wo α der an der Kreisteilung abgelesene Ablenkungswinkel, l die Rohrlänge in Dezimetern, c die Konzentration der aktiven Substanz, d. h. der Gehalt derselben in Grammen in 100 cc des flüssigen Gemisches bedeutet. Wurde in einzelnen Fällen die Formel $[\alpha] = \frac{100\ \alpha}{l \cdot p \cdot d}$ angewendet, so bedeutet p den durch Wägung der Substanz und der entstandenen Lösung bestimmten Prozentgehalt an aktiver Substanz und d die Dichte der fertigen Lösung. Letztere wurde stets mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers bestimmt. Zu den elektrischen, nach dem Kohlrausch'schen Wechselstromverfahren ausgeführten Widerstandsmessungen diente ein in die Wheatstone'sche Brücke eingeschalteter ein Meter langer Widerstandsdraht aus Platin und ein Telephon. Die mit platinierten Elektroden versehenen Widerstandsgefässe, je nach dem Leitvermögen der Flüssigkeiten von verschiedenem Elektrodenabstand, standen in einem Ostwald'schen

Thermostaten, dessen Temperatur konstant auf 25° gehalten wurde. Das zu den Untersuchungen verwendete Wasser wurde mittelst eines Destillierapparates nach Paul gewonnen und die zu 0,0000021 bestimmte Leitfähigkeit desselben von den ermittelten Werten in Abzug gebracht. Die Messungen der reinen Zuckerlösungen wurden in einem Gefäss mit geringem Elektrodenabstand vorgenommen und zwar erhielt ich bei einer Widerstandskapazität des Gefässes von 0,07365 für Dextrose:

W in Ω = 1323
also L = 0,0000535

von 0,0714907 für Lävulose:

W in Ω = 3350
also L = 0,0000192

nach Abzug von 0,0000021 als Leitfähigkeit des reinen Wassers.

Die Leitfähigkeiten selbst sind nicht als molekulare sondern als spezifische angegeben und bezogen auf reciproke Ohms.

Die verwendeten Zuckerarten, Dextrose wie Lävulose, waren aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum bezogen, und zwar wurden beide in wasserfreier Form angewandt. Ihre Reinheit ergibt sich aus folgenden Drehungsmessungen:

	c für l = 2	$\alpha\ 20^0_D$	$[\alpha]\ 20^0_D$
Dextrose	7,2	7,°602	52,°79
Lävulose I	7,2	13,°244	91,°97
„ II	7,2	13,°216	91,°78

Die Drehung für Dextrose entspricht der Angabe von Tollens[1]) für das Anhydrid, derselbe fand für eine etwa 10% Lösung $[\alpha]_D^{20} = 52,^{0}74$.

Über die spezifische Drehung der Lävulose liegen verschiedene Angaben vor. In der von Landolt[2]) gegebenen Zusammenstellung der betreffenden Untersuchungen bewegen sich die für eine 10% Lösung gefundenen Werte zwischen $[\alpha]_D$ $90,^{0}2—93^{0}$. Obige Zahlen halten demnach etwa die Mitte. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass der von Jungfleisch und Grimbert[3]) festgestellte weitere Drehungsrückgang der Lävulose beim Erhitzen ihrer Lösung über 40^{0} von mir nicht beobachtet wurde.

[1]) Tollens (B. 17, 2237).

[2]) Landolt, das optische Drehungsvermögen, S. 524 II. Aufl.

[3]) Landolt, das optische Drehungsvermögen, S. 525 II. Aufl.

Experimenteller Teil.

Einwirkung der Chloride der Erdmetalle.

I. Auf Dextrose.

Nachstehend folgen zuerst die mit Körpern der zweiten Gruppe des periodischen Systems angestellten Untersuchungen. Sie erstrecken sich auf die Chloride von Mg, Ca, Sr und Ba. In dieser Beziehung liegen bereits Mitteilungen vor von Rimbach[1]) über die Einwirkung von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ auf Dextrose. Diese Versuche sind von mir nicht wiederholt worden, ich führe aber der Übersicht wegen die Resultate einiger derselben an. In allen Tabellen ist α_D der an der Kreisteilung abgelesene Ablenkungswinkel, $[\alpha]_D$ die aus diesem berechnete spezifische Drehung für Natriumlicht (Strahl D), 20^0 die Temperatur der gemessenen Lösung.

[1]) Rimbach (Zeitschr. für phys. Chem. 9).

Tabelle 1.

Glukose und Magnesiumchlorid $MgCl_2$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 gr. Lösung Gramme		$d\ \frac{20^0}{4^0}$	$\alpha\ {}^{20^0}_{D}$ für l = 2	$[\alpha]\ {}^{20^0}_{D}$
	Glukose	$MgCl_2$			
1	10,026	10,742	1,1248	11,°0764	52,°15
2	20,065	19,408	1,2513	24,°0461	52,°969
3	30,005	16,987	1,2819	41,°9032	53,°934

Tabelle 2.

Glucose und Calciumchlorid $CaCl_2$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 gr. Lösung Gramme		$d\ \frac{20^0}{4^0}$	$\alpha\ {}^{20^0}_{D}$ für l = 2	$[\alpha]\ {}^{20^0}_{D}$
	Glukose	$CaCl_2$			
1	4,95	9,524	1,0998	5,°9978	54,°904
2	5,188	18,903	1,1883	7,°9452	60,°437
3	9,926	9,023	1,1174	12,°0159	54,°81
4	9,923	17,962	1,2029	14,°9350	60,°11
5	30,449	6,967	1,1958	40,°9466	55,°57
6	30,031	13,952	1,2657	46,°9134	60,°69

Wie ersichtlich übt das Magnesiumchlorid kaum irgend welche Einwirkung aus, während sich beim Calciumchloridzusatz eine mit der vorhandenen Salzmenge sich steigernde Erhöhung einstellt.

Hieran schliessen sich meine eigenen, mit den Chloriden des Strontiums und Baryums angestellten Versuche.

Tabelle 3.

Glukose und Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 cc Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$SrCl_2 + 6H_2O$ in Grammen	$SrCl_2 + 6H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : $SrCl_2$	α 20^0 D für l = 2	$[\alpha]$ 20^0 D
0	7,2	1/25	—	—	—	+7,0602	+52,979
1	7,1854	1/25	5,32	1/50	1 : 0,5	+7,072	+53,072
2	7,2084	1/25	10,64	1/25	1 : 1	+7,0732	+53,063
3	7,1944	1/25	15,96	3/50	1 : 1,5	+7,0752	+53,087

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine $SrCl_2$ Lösung: in 100 cc Lösung Gramme $SrCl_2+6H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Glukoselösung rein und mit $SrCl_2$: in 100 cc Lösung Gramme $SrCl_2$ $6H_2O$	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	5,32	662	0,03691	5,32	7,2	774,7	0,03153
2	10,64	364,7	0,06699	10,64	7,2	416	0,05873
3	15,96	261,6	0,09340	15,96	7,2	307,6	0,07943

Widerstandskapazität der Gefässe = 24,43522 und 0,07365.

Tabelle 4.

Glukose und Baryumchlorid $BaCl_2 + 2\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 cc Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$BaCl_2\,2\,H_2O$ in Grammen	$BaCl_2\,2\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis Glukose : $BaCl_2$	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	1/25	—	—	—	+7,0602	+52,079
1	7,1924	1/25	4,88	1/50	1 : 0,5	+7,0569	+52,062
2	7,1934	1/25	9,76	1/25	1 : 1	+7,0614	+52,092

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine $BaCl_2$ Lösung: in 100 cc Lösung Gramme $BaCl_2\,2\,H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Glukoselösung rein und mit $BaCl_2$: in 100 cc Lösung Gramme $BaCl_2\,2\,H_2O$	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	4,88	673	0,03630	4,88	7,2	781	0,03128
2	9,76	365	0,06694	9,76	7,2	429	0,05695

Widerstandskapazität der Gefässe 24,43522 und 0,07365.

Die Einwirkung des Strontiumchlorids auf die Drehung ist geringfügig und kaum abhängig von der Menge des zugesetzten Salzes. Das Baryumchlorid zeigt überhaupt keinen Einfluss auf die Drehung.

Ebenso finden wir, dass die elektrische Leitfähigkeit in den mit Glukose versetzten Salzlösungen

gegenüber denjenigen der reinen Salzlösung nicht etwa vermehrt, sondern sogar um ein Geringes vermindert ist. Eine Bildung von komplexen Verbindungen ist daher wohl ausgeschlossen; die Veränderung der Leitfähigkeit ist jedenfalls der grösseren inneren Reibung der Glukose zuzuschreiben, wodurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Salzjonen verringert wird.

II. Auf Lävulose.

Es folgen die entsprechenden Versuche mit Lävulose und den Chloriden des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Baryums. Die beiden ersten Salze, deren Hygroscopizität ein genaues Abwägen des reinen Salzes nicht gestattete, wurden in Form einer Lösung genau ermittelten Gehaltes den betreffenden Zuckerlösungen hinzugefügt.

Tabelle 5.

Lävulose und Magnesiumchlorid $MgCl_2$.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$MgCl_2$ in Grammen	$MgCl_2$ in Molen	Molekularverhältnis: Lävulose : $MgCl_2$	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	–13,^{0}216	–91,^{0}78
1	7,2084	$^1/_{25}$	3,81	$^1/_{25}$	1 : 1	–13,^{0}41	–93,^{0}02
2	7,2074	$^1/_{25}$	7,62	$^2/_{25}$	1 : 2	–13,^{0}738	–95,^{0}31
3	7,2084	$^1/_{25}$	11,43	$^3/_{25}$	1 : 3	–13,^{0}934	–96,^{0}65
4	7,2064	$^1/_{25}$	15,24	$^4/_{25}$	1 : 4	–14,^{0}196	–98,^{0}49

Tabelle 6.

Lävulose und Calciumchlorid $CaCl_2$.

No. d. Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$CaCl_2$ in Grammen	$CaCl_2$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : $CaCl_2$	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	—13,°0216	— 91,°078
1	7,2034	$^1/_{25}$	4,436	$^1/_{25}$	1 : 1	—13,°986	— 96,°021
2	7,2014	$^1/_{25}$	8,872	$^2/_{25}$	1 : 2	—14,°0657	—101,°7
3	7,2024	$^1/_{25}$	13,308	$^3/_{25}$	1 : 3	—15,°0287	—106,°013
4	7,1984	$^1/_{25}$	17,744	$^4/_{25}$	1 : 4	—16,°0023	—111,°3

Tabelle 7.

Lävulose und Strontiumchlorid $SrCl_2 + 6\,H_2O$.

No. d. Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$SrCl_2\,6H_2O$ in Grammen	$SrCl_2\,6H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : $SrCl_2 6H_2O$	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	—13,°0244	— 91,°097
1	7,1944	$^1/_{25}$	5,32	$^1/_{50}$	1 : 0,5	—13°,592	— 94,°046
2	7,2044	$^1/_{25}$	10,64	$^1/_{25}$	1 : 1	—13,°978	— 97,°08
3	7,1994	$^1/_{25}$	15,96	$^3/_{50}$	1 : 1,5	—14,°0256	— 99,°01
4	7,2084	$^1/_{25}$	21,28	$^2/_{25}$	1 : 2	—14,°0708	—102,°2
5	7,2034	$^1/_{25}$	31,92	$^6/_{50}$	1 : 3	—15,°0354	—106,°58
6	7,2104	$^1/_{25}$	42,56	$^8/_{50}$	1 : 4	—15,°0954	—110,°63
7	7,2064	$^1/_{25}$	53,2	$^{10}/_{50}$	1 : 5	—16,°0495	—114,°45

Tabelle 8.

Lävulose und Baryumchlorid $BaCl_2 + 2\,H_2O$.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$BaCl_2\,2\,H_2O$ in Grammen	$BaCl_2\,2\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose: $BaCl_2\,2H_2O$	$\alpha\ 20^0_D$ für $l=2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	1/25	—	—	—	— 13,0244	— 91,097
1	7,2124	1/25	4,88	1/50	1 : 0,5	— 13,0622	— 94,043
2	7,2064	1/25	9,76	2/50	1 : 1	— 14,0016	— 97,025
3	7,2124	1/25	14,64	3/50	1 : 1,5	— 14,0340	— 99,041
4	7,2124	1/25	19,52	4/50	1 : 2	— 14,0739	— 102,018
5	7,1984	1/25	29,28	6/50	1 : 3	— 15,0341	— 106,056
6	7,1974	1/25	39,04	8/50	1 : 4	— 15,0902	— 110,047

Sämtliche angewendeten Salze bewirken eine Erhöhung der Drehung und zwar steigt dieselbe regelmässig mit steigendem Salzzusatz, ohne dass Maximalpunkte zu beobachten wären. Am schwächsten wirkt das Magnesiumchlorid, der Einfluss der Chloride der anderen alkalischen Erden ist bei allen fast gleich gross. Eine Bestimmung der Leitfähigkeit der Lösungen wurde unterlassen, da bei der starken Salzkonzentration eine eventuell entstehende Verbindung zwischen Zucker und den inaktiven Substanzen die Leitfähigkeit wohl kaum hätte modifizieren können.

Vergleicht man das Verhalten der beiden Zuckerarten gegenüber den erwähnten inaktiven Körpern, so ergiebt sich, dass die Ketose eine sehr viel grössere Beeinflussbarkeit zeigt als die Aldose. Während bei letzterer eigentlich nur das Calciumchlorid bemerkenswerte Drehungsänderungen veranlasst, wirken auf erstere sämtliche vier Substanzen in sehr erheblicher Weise ein. Der Befund bei der Glukose könnte zur Annahme führen, dass die Chloride des Calciums, Strontiums und Baryums mit steigendem Atomgewicht eine verminderte Beeinflussung des Drehungsvermögens aufweisen, hiergegen spricht jedoch das Verhalten der Fruktose.

In jedem Falle dürfte auch hier die Guye'sche Hypothese nicht zutreffend sein. Es mag noch erwähnt werden, dass bei den Chloriden der Erdalkalien die Drehungen der Zuckerlösungen in allen Fällen nach einigen Stunden konstant blieben, eine Erscheinung, die mit nur wenigen Ausnahmen bei Zusatz der andern inaktiven Substanzen nicht auftrat.

Im Anschluss an die Besprechung der Wirkung der Hauptglieder der zweiten Gruppe im periodischen System sollen die Nebenglieder derselben folgen.

I. Auf Dextrose.

Tabelle 9.

Dextrose und Zinksulfat $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, Cadmiumchlorid $CdCl_2 + 2\,H_2O$ und Quecksilberchlorid $HgCl_2$.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung					Molekularverhältnis. Glukose: inaktiver Substanz	$\alpha\ ^{20^0}_{D}$ für l = 2	$[\alpha]\ ^{20^0}_{D}$
	Glukose in		Inaktive Substanz	in				
	Grammen	Molen		Grammen	Molen			
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	—	+ 7,^{0}602	+ 52,^{0}79
1	7,2004	$^1/_{25}$	Zinksulfat	11,498	$^1/_{25}$	1 : 1	+ 7,^{0}656	+ 53,^{0}16
2	7,2054	$^1/_{25}$	Cadmiumchlorid	8,76	$^1/_{25}$	1 : 1	+ 7,^{0}706	+ 53,^{0}47
3	7,2024	$^1/_{25}$	Quecksilberchlorid	5,42	$^1/_{50}$	1 : 0,5	+ 7,^{0}587	+ 52,^{0}67

Da verhältnismässig grosse Mengen der inaktiven Körper nur geringe Drehungsänderungen hervorbrachten, wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen.

II. Auf Lävulose.

Tabelle 10.

Lävulose und Zinksulfat $ZnSO_4 + 7\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$ZnSO_4 + 7\,H_2O$ Grammen	$ZnSO_4 + 7\,H_2O$ Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : $ZnSO_4 + 7\,H_2O$	$\alpha\ ^{20^0}_{D}$ für $l = 2$	$[\alpha]\ ^{20^0}_{D}$
0	7,2	1/25	—	—	—	−13,0244	−91,097
1	7,2054	1/25	11,498	1/25	1 : 1	−13,0441	−93,027
2	7,1964	1/25	22,996	2/25	1 : 2	−13,0661	−94,092

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine $ZnSO_4$ Lösung: in 100 ccm Lösung Gramme $ZnSO_4 + 7\,H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Lävuloselösung rein und mit $ZnSO_4$: in 100 ccm Lösung Gramme $ZnSO_4 + 7\,H_2O$	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	11,498	863	0,02831	11,498	7,2	1018	0,0240
2	22,996	550	0,04442	22,996	7,2	656	0,03724

Widerstandskapazität der Gefässe 24,43522 und 0,0714907.

Tabelle 11.

Lävulose und Cadmiumchlorid $CdCl_2 + 2\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$CdCl_2 + 2H_2O$ in Grammen	$CdCl_2 + 2H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis Lävulose : $CdCl_2 + 2\,H_2O$	$\alpha_D^{20^0}$ für $l = 2$	$[\alpha]_D^{20^0}$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	— 13,^{0}244	— 91,^{0}97
1	7,2084	$^1/_{25}$	8,76	$^1/_{25}$	1 : 1	— 13,^{0}587	— 94,^{0}24
2	7,2164	$^1/_{25}$	17,52	$^2/_{25}$	1 : 2	— 13,^{0}856	— 95,78

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine $CdCl_2$ Lösung: in 100 ccm Lösung Gramme $CdCl_2 + 2\,H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Lävuloselösung rein und mit $CdCl_2$: in 100 ccm Lösung Gramme $CdCl_2 + 2\,H_2O$	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	8,76	900	0,02714	8,76	7,2	1055	0,02316
2	17,52	641	0,03811	17,52	7,2	809	0,03020

Widerstandskapazität der Gefässe = 24,43522 und 0,0714904

Auch beim Zusatz dieser Substanzen zeigte Lävulose eine grössere Beeinflussbarkeit als Glukose. Die eingetretenen Erhöhungen der spezifischen Drehung entsprechen ungefähr denen, welche das Magnesiumchlorid hervorzurufen imstande war. Quecksilberchlorid vermochte nur eine geringfügige Erniedrigung zu bewirken. 5,42 grm — $^1/_{50}$ Mol. $HgCl_2$ mit 7,2064 grm

Lävulose $^1/_{25}$ Mol. ergab für $\alpha_D^{20^0}$ eine Ablenkung $-13,^0139$, was einer spezifischen Drehung $-91,^016$ entspricht. Die Leitfähigkeiten der reinen Salzlösungen erleiden auch hier durch den Zuckerzusatz eine Verminderung.

Einwirkung von Borverbindungen.

Über die Einwirkung von Verbindungen des Bors besonders Borax auf das Drehungsvermögen von Zuckern liegt in der Litteratur eine grosse Anzahl von Untersuchungen vor. Müntz[1]) untersuchte die Einwirkung auf Rohrzucker, wobei er ein Herabgehen der Drehung konstatierte. Andere Beobachter, wie z. B. Vignon[2]), Fischer[3]), von Lippmann[4]) teilen Untersuchungen von den Zuckern zugehörigen Alkoholen mit, Arabit, Mannit, Sorbit und fanden, dass bei den Alkoholen der Borax eine Drehungszunahme verursacht.

Im folgenden sind die Drehungsänderungen aufgeführt, welche die Borverbindungen auf die Drehung der Glukose und Fruktose ausüben. Neben den Strahlen des gelben Natriumlichtes gebrauchte ich hier die Landolt'schen[5]) Strahlenfilter.

[1]) Müntz, Z. Ver. f. Rübenz. Ind. **26**, 735.
[2]) Vignon, C. r. **77**, 1191; Ann. chim. phys. (5) **2**, 44.
[3]) Fischer, B. **24**, 538.
[4]) von Lippmann, B. **25**, 3220.
[5]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen 387.

I. Auf Dextrose.

Tabelle 12.

Glukose und Borsäure $B(OH)_3$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 gr Lösung Gramme Glukose	Borsäure	$d\frac{20^0}{4^0}$	Molekularverhältnis. Glukose: Borsäure	Rot $\lambda = 665{,}5\ \mu\mu$ für $l = 2$ α	$[\alpha]\ 20^0$	Strahl D $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$ für $l = 2$ α	$[\alpha]\ 20^0$	Grün $\lambda = 533\ \mu\mu$ für $l = 2$ α	$[\alpha]\ 20^0$	Hellblau $\lambda = 488{,}5\ \mu\mu$ für $l = 2$ α	$[\alpha]\ 20^0$	Dunkelblau $\lambda = 448{,}2\ \mu\mu$ für $l = 2$ α	$[\alpha]\ 20^0$
0	6,693	—	1,0241	—	5,°9608	40,°955	7,°602	52,°79	9,°198	66,°52	11,°102	80,°28	13,°876	100,°35
1	6,682	0,2523	1,02519	1 : 0,1	5,°9564	40,°961	7,°242	52,°86	9,°116	66,°54	10,°988	80,°2	13,°63	99,°49
2	6,635	1,2776	1,02839	1 : 0,5	5,°9565	40,°978	7,°223	52,°93	9,°105	66,°72	10,°902	79,°89	13,°576	99,°48
3	6,5943	2,255	1,03229	1 : 1	5,°9564	40,°987	7,°213	52,°98	9,°111	66,°92	10,°884	79,°95	13,°57	99,°7
4	6,4426	4,442	1,03969	1 : 2	5,°9441	40,°961	7,°111	53,°08	8,°956	66,°85	10,°759	80,°31	13,°443	100,°35

Die Zahlen lassen erkennen, dass bezüglich der Drehung die Borsäure keine Änderung hervorruft. Ebenso zeigt die Berechnung der Dispersionskoeffizienten, dass hinsichtlich der Rotationsdispersion Anomalien nicht auftreten.

Dispersionskoeffizienten.

$[\alpha]$	rot	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
$[\alpha]$	rot	rot	rot	rot	rot
No.					
0	1	1,30	1,64	1,98	2,47
1	1	1,30	1,64	1,97	2,45
2	1	1,30	1,64	1,96	2,44
3	1	1,30	1,64	1,96	2,44
4	1	1,31	1,65	1,98	2,47

Die Beobachtungen mit Licht von verschiedenen Wellenlängen wurden vorgenommen, weil beim Messen der Leitfähigkeiten der entsprechenden Lösungen (siehe unten) eine bedeutende Steigerung des Leitvermögens wahrgenommen wurde und es deswegen wahrscheinlich war, dass sich in den Flüssigkeiten Verbindungen zwischen beiden Körpern gebildet hatten. Da nun bei Drehungsmessungen mit Natriumlicht nur ganz geringe Drehungsänderungen wahrgenommen werden konnten, lag die Vermutung nahe, dass vielleicht verschiedenartige, entgegengesetzt drehende Verbindungen entstanden wären, dies hätte sich aber, nach Biot's Ausführungen, durch Anomalien in der Rotationsdispersion kundgeben müssen. Solche Anomalien waren aber, wie obige Beobachtungen zeigten, nicht vorhanden.

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine H_3BO_3 Lösung			Glukoselösung rein und mit H_3BO_3			
	in 100 cc Lösung Gramme H_3BO_3	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme H_3BO_3	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	0,248	22140	0,0000011	0,248	7,2	1203	0,000059
2	2,48	3864	0,0000169	2,48	7,2	703	0,000102
3	4,96	1145	0,0000622	4,96	7,2	470	0,000154
3a	—	—	—	4,96	7,2	466	0,000155
3b	—	—	—	4,96	7,2	471	0,000154

Widerstandskapazität des Gefässes = 0,07365.

Mit dem Dextrosezusatz nimmt demnach die Leitfähigkeit der Borsäurelösungen in starker Weise zu. Wahrscheinlich werden hierbei, wie Van't Hoff[1]) in analogen Fällen annimmt, zwei Hydroxylgruppen der Glukose mit einer Molekel Borsäure zu einem Komplex zusammentreten, der dann, wie seine stark sauren Eigenschaften erkennen lassen, stärker als reine Borsäure dissoziiert ist und damit eine Erhöhung des Leitvermögens eintreten lässt. Magnanini[2]) kam aus Leitfähigkeitsversuchen von Mannit-Borsäurelösungen zu demselben Ergebnis.

Die Bildung dieser Verbindung dürfte aber wohl allmählich erfolgen, denn die Messungen des ersten

[1]) Van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume. II. Aufl. 113.

[2]) Magnanini, Z. ph. Ch. **6**,66.

Tages ergaben eine geringere Leitfähigkeit als nach drei Tagen, wo ein konstanter Endwert derselben erreicht war. Um festzustellen ob vielleicht die Art der Anfertigung der Probeflüssigkeiten einen Einfluss auf das schnellere Eintreten des Endwertes ausübte, wurde Lösung 3 obiger Tabelle durch Erhitzen beider Substanzen zusammen, Lösung 3a durch Erhitzen der Glukose für sich und Zufügung der Borsäure nach dem Erkalten und erneutes Erhitzen, Lösung 3b endlich bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Der aus den Zahlen der Tabelle hervorgehende Unterschied, welcher, da die Messungen sofort nach Fertigstellung der Lösungen erfolgte, dem verschiedenen Darstellungsmodus zuzuschreiben war, ist aber ganz geringfügig.

Tabelle 13.

Glukose und Borax $Na_2B_4O_7 + 10\ H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 gr Lösung Gramme		$d\ \frac{20^0}{4^0}$	Molekularverhältnis.	Rot λ 665,5 μμ		Strahl D λ 589,3 μμ		Grün λ 533 μμ		Hellblau λ 488,5 μμ		Dunkelblau λ 448,2 μμ	
	Glukose	Borax wasserfrei		Glukose: Borax	für l 2 α	[α] 20^0	für l 2 α	[α] 20^0	für l 2 α	[α] 20^0	für l 2 α	[α] 20^0	für l 2 α	[α] 20^0
0	6,693	—	1,0241	—	5,°0608	40,°55	7,°0602	52,°79	9,°0198	66,°52	11,°0102	80,°28	13,°0876	100,°35
1	6,6126	0,7325	1,02959	1 : 0,1	5,°0016	36,°84	6,°0548	48,°16	8,°0195	60,°18	9,°0876	72,°53	12,°0132	89,°09
2	6,526	1,453	1,03479	1 : 0,2	4,°0793	35,°49	6,°0182	45,°77	7,°0729	57,°22	9,°0301	68,°86	11,°0428	84,°61
3	6,2299	3,5133	1,0497	1 : 0,5	4,°0282	32,°74	5,°0544	42,°39	6,°0833	52,°24	8,°0103	61,°95	9,°0752	74,°56
4	6,1839	4,172	1,05757	1 : 0,6	4,°0106	31,°39	5,°0286	40,°41	6,°0503	49,°72	7,°0751	59,°26	9,°0274	70,°9
5	6,2172	6,951	1,08229	1 : 1	3,°0409	25,°33	4,°032	32,°1	5,°0289	39,°3	6,°0176	45,°89	7,°025	53,°87

Dispersionskoeffizienten.

[α]	rot	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
[α]	rot	rot	rot	rot	rot
No.					
0	1	1,30	1,64	1,98	2,47
1	1	1,31	1,63	1,97	2,42
2	1	1,29	1,61	1,94	2,38
3	1	1,29	1,60	1,89	2,28
4	1	1,29	1,58	1,89	2,26
5	1	1,27	1,55	1,81	2,13

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Boraxlösung			Glukoselösung rein und mit Borax + 10 H_2O			
	in 100 ccm Lösung Gramme Borax 10 H_2O	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme Borax 10 H_2O	Gramme Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	1,528	4555	0,00510	1,528	7,2	5981	0,00388
2	3,056	2532	0,00917	3,056	7,2	3207	0,00724
3	7,64	1257	0,01849	7,64	7,2	1484	0,01566
4	9,168	1111	0,02092	9,168	7,2	1289	0,01808

Widerstandskapazität der Gefässe = 23,24833 und 0,07365.

Bei der Glukose drückt demnach der Borax die Drehung stark herunter; der Rückgang ist jedoch bei allen Lichtarten nicht gleichmässig, vielmehr relativ am stärksten bei den brechbarsten Anomalien in der Rotationsdispersion treten, wie auch die Dispersionskoeffizienten erkennen lassen, nicht auf.

Die Ursache der durch den Borax hervorvorgerufenen stärkeren Drehungsänderung der Dextrose muss eine mehrfache sein. Einmal wird sich allerdings eine Verbindung von Borax mit der Dextrose bilden. Es ergiebt sich dies aus der bekannten Beobachtung von Klein[1]), dass die alkalische Reaktion der Boraxlösung beim Zusatz von Dextrose in eine saure umschlägt. So reagierte auch z. B. in unseren Fällen die Lösung 1 der Tabelle 13 gegen Lakmus stark sauer; aber die Lösungen 2 und 3 derselben Tabelle zeigten nur amphotere Reaktion und bei den Lösungen 4 und 5 mit höherem Gehalte überwog bereits die alkalische Reaktion des Boraxes.

Die Verbindung zwischen Borax und Dextrose kann daher nicht in sehr grossen Mengen entstehen. Dem entspricht auch das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen, denn die Leitfähigkeit der Boraxlösung sinkt nach Zusatz von Dextrose. Die durch den Zucker hervorgebrachte Vermehrung der Jonenreibung überwiegt in ihrer Wirkung gegenüber der durch die Bildung der neuen Verbindung hervorgerufenen Vermehrung der Jonenzahl.

Die starke Verminderung der Drehung der Dextrose ist demnach auch nicht lediglich der Bildung einer solchen Verbindung, sondern der Hauptsache nach einem anderen Vorgange zuzuschreiben. Der Borax ist als Salz einer sehr schwachen Säure in

[1]) Klein, Bull. soc. chim. (N. S.) **29**, 196.

seinen wässrigen Lösungen mehr oder weniger der Hydrolyse unterworfen und zwar beträgt die Hydrolyse einer $^1/_{10}$ n. Lösung desselben nach den Messungen von Shields[1]) bei 25° etwa 0,5 %. Das aus dem Borax hydrolytisch abgespaltene Natriumhydroxyd wirkt aber sekundär auf die Dextrose und bildet aus derselben, wie aus den Untersuchungen von Scheibler, Kiliani u. a. (siehe später) bekannt ist, eine gewisse Menge linksdrehendes saccharinsaures Alkali nebst anderen Körpern. Die beobachtete Drehung des Borax-Dextrosegemisches setzt sich demnach zusammen aus der Drehung einer kleinen Menge Borax-Dextroseverbindung, aus der Rechtsdrehung unveränderter Dextrose und der Linksdrehung des gebildeten Saccharinats u. s. w. Es war daher auch zu erwarten, dass eine mit steigenden Mengen freien Alkalis versetzte Dextrose-Borsäurelösung einen noch viel höheren Rückgang der Drehung aufweisen würde, als die immerhin nur geringe Menge Hydroxyljone enthaltende Borax-Zuckerlösung. Einige nach dieser Richtung angestellte Versuche bestätigen dies.

[1]) Shields, Z. physik. Ch. **12**, 167. (1893).

Tabelle 14.

Glukose, Borsäure und Natronlauge.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung Gramme			Molekularverhältnis. Glukose: H_3BO_3: NaOH	Rot λ 665,5 μμ		Strahl D λ 589,3 μμ		Grün γ 533 μμ		Hellblau λ 488,5 μμ		Dunkelblau λ 448,5 μμ	
	Glukose	H_3BO_3	NaOH		$\frac{l=2}{\alpha}$	$[\alpha]$ 20°	$\frac{l=2}{\alpha}$	$[\alpha]$ 20°	$\frac{l=2}{\alpha}$	$[\alpha]$ 20°	$\frac{l=2}{\alpha}$	$[\alpha]$ 20°	$\frac{l=2}{\alpha}$	$[\alpha]$ 20°
0	7,2	—	—	—	5,0608	40,055	7,0602	52,079	9,0198	66,052	11,0102	80,028	13,0876	100,035
1	7,218	4,955	1,6	1 : 2 : 1	4,0578	31,071	5,0906	40,091	7,0274	50,039	8,0543	59,018	10,0364	71,079
2	7,218	4,969	3,2	1 : 2 : 2	1,0545	10,07	1,0865	12,092	2,019	15,017	2,0406	16,067	2,0615	18,11
3	7,207	4,978	6,4	1 : 2 : 4	$\frac{l=1}{0,01}$	0,013	$\frac{l=1}{0,0005}$	0,006	$\frac{l=1}{0,004}$	0,055	$\frac{l=0,5}{0,0062}$	1,07	—	—
4	7,228	4,953	9,6	1 : 2 : 6	$\frac{l=1}{0,042}$	5,08	$\frac{l=1}{0,0564}$	7,08	$\frac{l=1}{-0,0725}$	10,003	$\frac{l=0,5}{-0,0325}$	8,099	—	—

Dispersionskoeffizienten.

[α]	rot	gelb	grün	hellblau	dunkelblau
[α]	rot	rot	rot	rot	rot
No.					
0	1	1,30	1,64	1,98	2,47
1	1	1,29	1,59	1,87	2,26
2	1	1,21	1,42	1,56	1,69
3	1	0,46	4,23	13,1	—
4	1	1,34	1,73	1,55	—

Vergleicht man Lösung 1 dieser Tabelle mit Lösung 3 der Tabelle 13, welche beide gleiche Mengen Bor und Natrium und zwar im Verhältnis des Borax enthalten, so ergiebt sich eine ziemliche Übereinstimmung der Zahlen. Nimmt man aber Lösung 2 vorstehender Tabelle und zum Vergleich Lösung 5 Tabelle 13, welche beide dieselbe Natriummenge enthalten, bei naturgemäss mehr Borsäure in der Lösung 5, so finden wir in Lösung 2 einen bedeutend grösseren Rückgang der Drehung, veranlasst durch die grössere Menge Hydroxyljonen in derselben.

Eine eigentümliche Erscheinung gab Lösung 2. Einige Stunden nach der Fertigstellung stellte sich eine ganz schwache, weissliche Trübung ein; nach dem Absetzen war die spezifische Drehung um etwa 2° gestiegen und hielt sich konstant auf derselben Höhe. Die übrigen Lösungen erreichten im Gegensatz dazu ihre konstanten, in den obigen Tabellen aufgeführten Drehungswerte erst nach längerer Zeit.

Eine solche Verzögerung des Eintritts der konstanten Enddrehung zeigten, wenn auch in geringerem Maasse, gleichfalls die reinen Glukose-Boraxgemische. Diese Konstanz des Endwertes ist allerdings wohl nur relativ. Die Reaktion zwischen Dextrose und Hydroxyljon verläuft in der Zeit, aber der bei der geringen Konzentration des Hydroxyljons in der Boraxlösung ohnehin langsame Reaktionsverlauf verzögert sich mit der ständigen Abnahme des Hydroxyljons noch derart, dass der Vorgang bald scheinbar zum Stillstand gelangt.

Einige Messungen über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Dextrose und reinem Alkali, bezw. Hydroxyljon überhaupt habe ich dem Schlusse dieses Abschnitts hinzugefügt.

II. Auf Lävulose.

Tabelle 15.

Lävulose und Borsäure $B(OH)_3$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	H_3BO_3 in Grammen	H_3BO_3 in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose: H_3BO_3	α_D^{20} für $l=2$	$[\alpha]_D^{20}$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	— 13,°244	— 91,°97
1	7,2004	$^1/_{25}$	0,242	$^1/_{150}$	1 : 0,1	— 13,°181	— 91,°53
2	7,2052	$^1/_{25}$	1,254	$^1/_{50}$	1 : 0,5	— 13,°133	— 91,°14
3	7,2004	$^1/_{25}$	2,494	$^1/_{25}$	1 : 1	— 13,°22	— 91,°8
4	7,2044	$^1/_{25}$	4,954	$^2/_{25}$	1 : 2	— 13,°27	— 92,°1

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine H_3BO_3 Lösung			Lävuloselösung rein und mit H_3BO_3			
	in 100 ccm Lösung Gramme H_3BO_3	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme H_3BO_3	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	0,248	22140	0,0000011	0,248	7,2	350	0,00020
2	1,24	9866	0,0000074	1,24	7,2	157	0,00045
3	2,48	3864	0,000018	2,48	7,2	111,7	0,00064
4	4,96	1145	0,000062	4,96	7,2	82,7	0,00086

Widerstandskapazität des Gefässes 0,07365.

Widerstandskapazität des Gefässes 0,0714907.

Die Drehung der Lävulose zeigt sich durch den Borsäurezusatz wenig beeinflusst, der anfängliche Rückgang von wenigen zehntel Graden geht bei den letzten Lösungen in eine schwache Steigerung über.

Dagegen ist das Leitvermögen der Säure durch die Lävulose stark erhöht, stärker noch als durch die Glukose, es dürften daher auch hier komplexe Verbindungen auftreten, wenn auch das Drehungsvermögen derselben gegenüber dem der Lävulose keine wesentlichen Änderungen zeigt.

Tabelle 16.

Lävulose und Borax $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ in Grammen	$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : Borax	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	— 13,0244	— 91,097
1	7,2144	$^1/_{25}$	1,522	$^1/_{250}$	1 : 0,1	— 9,099	— 69,024
2	7,2084	$^1/_{25}$	3,076	$^2/_{250}$	1 : 0,2	— 7,0257	— 50,034
3	7,2004	$^1/_{25}$	7,644	$^1/_{50}$	1 : 0,5	— 5,0787	— 40,019
4	7,2144	$^1/_{25}$	9,168	$^6/_{250}$	1 : 0,6	— 5,08	— 40,02

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Boraxlösung: in 100 ccm Lösung Gramme $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	W in Ω	spez. Leitfähigkeit L	Lävuloselösung rein und mit Borax: in 100 ccm Lösung Gramme $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	Lävulose	W in Ω	spez. Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	1,528	4555	0,00510	1,528	7,2	6330	0,00367
2	3,056	2532	0,00917	3.056	7,2	3400	0,00683
3	7,64	1257	0,01849	7,64	7,2	1536	0,01513
4	9,168	1111	0,02092	9,168	7,2	1327	0,01751

Widerstandskapazität der Gefässe 23,24833 und 0,07 14 907.

Der Borax ruft bei der Lävulose also denselben Drehungsrückgang hervor, wie bei der Glukose. Lösung 1 reagierte, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Klein (a. a. O) stark sauer, bei den nächsten Lösungen tritt immer mehr die Alkalinität hervor. Ebenso wie bei der Dextrose ist das Leitvermögen der mit Lävulose versetzten Boraxlösungen ein geringeres als das der reinen Boraxlösung.

Tabelle 17.

Lävulose, Borsäure und Natronlauge.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung Gramme			Molekularverhältnis. Glukose: H_3BO_3: NaOH	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
	Lävulose	H_3BO_3	NaOH			
0	7,2	—	—	—	— 13,^{0}244	— 91,^{0}97
1	7,1964	4,964	1,6	1 : 2 : 1	— 5,^{0}772	— 40,^{0}1
2	7,2124	4,964	3,2	1 : 2 : 2	— 4,412	— 30,^{0}59
3	7,2084	4,964	6,4	1 : 2 : 4	l = 1 — 0,^{0}942	— 12,^{0}82
4	7,2084	4,964	9,6	1 : 2 : 6	l = 1 — 0,^{0}41	— 5,^{0}68

In derselben Weise wie früher fügte ich wiederum den Zucker-Borsäurelösungen steigende Mengen Alkali hinzu. Der Rückgang der Lösung 1 entsprach genau dem der korrespondierenden Lösung 3 Tabelle 16, dieselbe Erscheinung wie bei Lösung 2 Tabelle 16 trat auch hier bei Lösung 2 ein. Einige Stunden nach der Fertigstellung erschien die Flüssigkeit weisslich opalisierend, es setzte sich ein ganz geringer

Niederschlag ab. Eine Messung ergab ein Steigen des spezifischen Drehungswinkels um 2°, und es blieb die Drehung nunmehr konstant, während sonst die Enddrehung erst nach mehreren Tagen eintrat. In betreff der Reaktion konnte bei dieser Lösung nichts bemerkenswertes beobachtet werden, sie reagierte vor wie nach alkalisch. Die Lösungen 3 und 4 mussten der inzwischen eingetretenen stark braunen Färbungen halber im kürzeren Rohr gemessen werden, doch war ein Konstantwerden der Drehung nicht zu beobachten.

Weitere Glieder dieser Gruppe wurden nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen. Ein besonderer Unterschied in dem Verhalten der beiden Zuckerarten gegenüber den Borverbindungen war nicht zu konstatieren. Trotzdem die Borsäure unzweifelhaft in die Zuckermolekel eintritt, wie das Steigen der Leitfähigkeit dartut, ist von einer erheblichen optischen Einwirkung nichts zu merken. In den übrigen Fällen waren die aufgetretenen Rückgangserscheinungen eine Folge des Alkalis, nur wurde die Wirkung desselben durch die Borsäure mehr oder weniger geschwächt.

Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Dextrose und Hydroxyljonen.

Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs zwischen Dextrose und Hydroxyljonen ist bereits früher in einzelnen Fällen messend verfolgt worden, zuerst von Urech[1]). Gelegentlich seiner Studien über die von verschiedenen Zuckerarten auf Fehling'sche Lösung ausgeübten Reduktionswirkungen bestimmte er auch die Grösse der Zersetzung, welche Natron- und Kalihydrat nach Verlauf bestimmter Zeit in Dextroselösungen hervorgerufen hatten. Er verwendete hierbei einen sehr starken Alkaliüberschuss (z. B. auf 1 Mol. Dextrose 32 Mol. KOH und 12 Mol. H_2O), liess die Einwirkung bei Siedetemperatur vor sich gehen und ermittelte die Menge der nach Ablauf eines bestimmten Zeitintervalls noch unzersetzten Dextrose durch direkte Titration derselben mit Kupferlösung. — Auf anderem Wege verfolgte später Lobry de Bruyn[2]) den gleichen Vorgang. Er benützte schwächere Alkalilösung und bestimmte in verschiedenen Intervallen die Drehung der Flüssigkeit. Er fand diese bei gewöhnlicher Temperatur in 117 Stunden, bei ca. 65° in 135 Minuten von der normalen Anfangsdrehung $[\alpha]_D$ + 53° auf eine Enddrehung von $[\alpha]_D$ — 0,°1 bezw. 3,°5 zurückgegangen. Eine eigentliche Berechnung

[1]) Urech, B. d. ch Ges. **17**, 1543. (1884.)

[2]) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays Bas **14**. 158, (1895).

der Reaktionsgeschwindigkeit hat Lobry de Bruyn nicht ausgeführt.

Will man dieser Aufgabe näher treten, so muss zuerst die Natur der Reaktion zwischen Alkali und Dextrose bekannt sein. Der Verlauf dieses Vorgangs ist aber ein sehr komplizierter und die Produkte derselben sind sehr abhängig von den Bedingungen der Reaktion. So bildet sich, wie zuerst Peligot nachwies und später Scheibler[1]) und Kiliani[2]) bestätigten, bei Einwirkung schwächeren Alkalis auf Dextrose Saccharinsäure bezw. die Alkalisalze derselben, Neniki und Sieber[3]) konnten durch Einwirkung von konzentrierten Alkalien die Dextrose zum grossen Teile in Milchsäure und andere Säuren umwandeln, Lobryde Bruyn und Alberda van Ekenstein[4]) haben endlich durch Erhitzen mit Alkalien aus der Dextrose Mannose und Fruktose gewonnen.

Eine derartig komplizierte Reaktion messend zu verfolgen, möchte nun von vornherein beinahe aussichtslos erscheinen. Die meisten der aus der Dextrose durch Alkali erhaltenen Produkte wurden jedoch, was wohl zu beachten ist, erst nach längerer Einwirkung kochenden Alkalis isoliert, aus Laugen, deren dunkelbraune Färbung tiefgehende Zersetzung

---

[1]) Scheibler, B. d. ch. Ges. **13**. 2212.

[2]) Kiliani, B. d. ch. Ges. **15**, 700; **16**, 1625.

[3]) Neniki und Sieber, J. pr. Ch. (2) **24**, 498.

[4]) Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein Rec. trav. ch. Pays Bas, **14**. 203. (1895).

anzeigte; als das Produkt erster Linie ist, besonders bei niederer Temperatur und schwachem Alkalizusatz, wohl die Saccharinsäure anzusehen. Auch Lobry de Bruyn neigt dieser Ansicht zu (a. a. O. 156). Regelt man also die Versuchsbedingungen in derartiger Weise und beschränkt die Beobachtungen auf ein relativ kurzes Anfangsinterwall der Reaktion, in welchem eine durch Färbung der Flüssigkeit äusserlich schon gekennzeichnete weitere Zersetzung noch nicht eingetreten ist, so darf man hoffen, trotzdem zum Ziel zu gelangen. Einige in dieser Weise von mir ausgeführten Versuche folgen nachstehend.

Verwandelt sich die Dextrose nach der Gleichung $C_6H_{12}O_6 + NaOH \quad C_6H_{11}O_6Na + H_2O$ unter intramolekularer Umlagerung in Natriumsaccharinat, so nehmen zwei Molekelarten, Dextrose und Hydroxyljon, an der Reaktion teil; die letztere ist demnach als bimolekular anzusehen[1]) und ihre Geschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (A - x) \cdot (B - x) \qquad (1)$$

wo A und B die bei Beginn der Reaktion vorhanden gewesenen Anzahl Mole der beiden Molekelarten bedeuten und x, das für beide gleich ist, die zu irgend einer Zeit t umgewandelte Menge derselben.

[1]) Urech, (a. a. O.) hat seiner Zeit die Berechnung seiner Messungen nach der Formel für monomolekulare Reaktionen ausgeführt, indem er mit Rücksicht auf den sehr hohen von ihm angewandten Überschuss von Alkali die Konzentration des letzteren als konstant ansah.

In den nachfolgenden Versuchen wurde stets Dextrose und Alkali in gleichen molekularen Mengen verwendet, A ist demnach gleich B und (1) wird einfach zu

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot (A - x)^2. \qquad (2)$$

Bei der Integration dieses Ausdrucks wurde, da erfahrungsgemäss in den ersten Stadien des Reaktionsverlaufs öfters Störungen eintreten, die Zeit nicht vom Augenblick der Mischung, sondern von einem Zeitpunkt t_0 (mit entsprechendem x_0) gezählt, der in den verschiedenen Versuchen 10—30 Minuten nach dem Mischen lag. So wurde denn als endgültige Formel für die Berechnung der Geschwindigkeits-Konstante benutzt:

$$K = \left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A-x_0}\right) \frac{1}{t-t_0}. \qquad (3)$$

Die Menge der jeweilig umgewandelten Dextrose in Grammen, x_1, konnte aus dem im zwei Dezimeter Rohr abgelesenen Ablenkungswinkel der Reaktionsflüssigkeit auf folgende Weise erschlossen werden. Bezeichnet man den Ablenkungswinkel einer wässerigen Lösung von 1 grm Dextrose zu 100 ccm Flüssigkeit mit φ_1 und andererseits den Ablenkungswinkel, den 1 grm Dextrose in 100 ccm Flüssigkeit nach völliger Umwandlung in Natriumsaccharinat aufweist mit φ_2, so ist der Ablenkungswinkel α einer Dextroselösung, die ursprünglich in 100 ccm a grm Dextrose enthielt, nachdem von diesen a grm Dextrose sich x_1 Gramm in Saccharinat umgewandelt haben,

nach der einfachen Mischungsrechnung definiert durch die Gleichung

$$\alpha = \varphi_1 (a - x_1) + \varphi_2 x_1 \quad \text{woraus folgt} \quad x_1 = \frac{\varphi_1 a - \alpha}{\varphi_1 - \varphi_2} \quad (4)$$

Der Winkel φ_1 berechnet sich aus der Drehungskonstante der Dextrose $[\alpha]_D^{20^0} = +52,^0 7$ zu $+ 1,^0 053$; φ_2 aus den Angaben von Scheibler[1]), dass Natriumsaccharinat die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -17,2$ aufweist, unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Umstandes, dass nach obiger Zersetzungsgleichung aus 1 grm Dextrose 1,123 grm Natriumsaccharinat entsteht, zu $-0,388^0$. Da sämtliche Versuche mit einer $^1/_4$ normalen oder $^1/_2$ normalen Dextroselösung angestellt wurden, so ist (Mol. G. der Dextrose = 180) die Anfangskonzentration der Dextrose in 100 ccm a = 4,5 grm bezw. 9 grm. Durch Einsetzen dieser Konstanten wird (4) zu

$$x_1 = \frac{4,738 - \alpha}{1,441} \text{ bez. } \frac{9,477 - \alpha}{1,441.} \quad (5)$$

Der so in Grammen ermittelte Wert x_1 wurde auf Mole zersetzter Dextrose x im Liter umgerechnet und da A in Molen 0,25 bez. 0,5 ist, so wird endlich (3) zu

$$K = \left(\frac{1}{0,25 - x} - \frac{1}{0,25 - x_0}\right) \frac{1}{t - t_0} \quad (6)$$

$$\text{bezw. zu } K = \left(\frac{1}{0,5 - x} - \frac{1}{0,5 - x_0}\right) \frac{1}{t - t_0.}$$

[1]) Scheibler, Ber. d. chem. G. **13**, 2212.

Nach dieser Gleichung sind die in den Tabellen aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten berechnet.

Dextrose und Natriumhydroxyd.

Zuerst mögen einige Versuche mitgeteilt werden, welche bei verschiedenen Temperaturen mit einer Lösung von Dextrose und Natriumhydrat angestellt wurden, die im Liter von jeder Substanz ein halbes Mol enthielt.

a = 9 grm A = 0,5 Mol.

Temperatur 20°.

t in Minuten	Ablenkungswinkel α im 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 9,°477	+ 52,°965			
20 (t_0)	7,517	41,77	1,36	0,07555 (x_0)	
60	7,137	39,66	1,624	0,09022	0,00211
120	6,635	36,87	1,972	0,10956	0,002053
180	6,125	34,03	2,326	0,12922	0,002132
240	5,687	31,6	2,63	0,1461	0,002135
300	5,258	29,22	2,928	0,16267	0,002173
360	4,891	27,18	3,1825	0,1768	0,002171
420	4,537	25,21	3,428	0,19045	0,002186
480	4,205	23,37	3,659	0,20328	0,002204
540	3,876	21,54	3,887	0,21594	0,002239
1500	0,978	5,43	5,898	0,32766	0,002328
1800	0,46	2,55	6,257	0,34762	0,002362
1980	0,206	1,17	6,434	0,35745	0,002377
3000	— 0,591	— 3,28	6,987	0,38817	0,00221

Temperatur 25°.

t in Minuten	Ablenkungswinkel α im 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 9,0477	+ 52,065			
50 (t_0)	6,964	38,69	1,744	0,09689 (x_0)	
90	6,104	33,91	2,341	0,13006	0,00556
120	5,631	31,28	2,669	0,14828	0,005178
150	5,172	28,73	2,987	0,16595	0,005129
180	4,786	26,59	3,255	0,18083	0,005018
240	4,138	22,99	3,705	0,20583	0,004835
300	3,46	19,22	4,176	0,232	0,005002
360	2,932	16,29	4,542	0,25234	0,005022
450	2,306	12,81	4,976	0,27644	0,004981
510	1,888	10,49	5,267	0,2926	0,005089
540	1,683	9,34	5,409	0,3005	0,005274
1420	— 0,272	— 1,51	6,766	0,3759	0,00407

Temperatur 30°.

0	+ 9,0477	+ 52,065			
10 (t_0)	7,380	40,98	1,4553	0,080848 (x_0)	
25	6,785	37,67	1,8682	0,10379	0,009209
40	6,22	34,54	2,2603	0,12557	0,009501
60	5,54	30,76	2,7322	0,15179	0,009722
75	5,04	27,98	3,0791	0,17106	0,01006
90	4,61	25,6	3,3775	0,18764	0,01019
105	4,18	23,21	3,6759	0,20422	0,01047
120	3,815	21,18	3,9293	0,2183	0,01058
150	3,31	18,38	4,2797	0,23776	0,01019
180	2,72	15,1	4,6891	0,2605	0,01052
240	1,784	9,9	5,3388	0,2966	0,0110
300	1,126	6,25	5,7954	0,32196	0,01114
360	0,68	3,77	6,1048	0,33915	0,01094
390	0,443	2,46	6,2693	0,3483	0,01106
420	0,225	1,24	6,4207	0,3567	0,0112

Wurden von jeder Substanz je $^1/_4$ Mol im Liter angewendet, so ergaben sich folgende Zahlen.

a = 4,5 grm A = 0,25 Mol.

Temperatur 20°.

t in Minuten	Ablenkungswinkel α im 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 4,0738	+ 52,065			
30 (t_0)	3,852	42,78	0,61486	0,03416 (x_0)	
60	3,703	41,12	0,71825	0,0399	0,004216
150	3,36	37,31	0,9563	0,05313	0,003720
270	2,923	32,46	1,2596	0,06998	0,003841
330	2,762	30,67	1,3713	0,07618	0,003733
450	2,364	26,25	1,6475	0,09153	0,003993
1410	0,946	10,51	2,6315	0,1462	0,003623
1530	0,77	8,55	2,7537	0,15298	0,003782
1710	0,55	6,1	2,9063	0,16146	0,003964
1890	0,37	4,1	3,031	0,1684	0,004097

Temperatur 25°.

0	+ 4,0738	+ 52,065			
10 (t_0)	3,906	43,38	0,57738	0,032077 (x_0)	
30	3,72	41,31	0,70647	0,039248	0,007805
80	3,347	37,17	0,96532	0,053629	0,007195
120	3,061	33,99	1,1638	0,064654	0,007332
150	2,842	31,56	1,3158	0,073098	0,00760
180	2,645	29,37	1,4525	0,080694	0,007751
210	2,487	27,62	1,5625	0,086786	0,007690
270	2,164	24,03	1,7863	0,099238	0,007862
330	1,86	20,66	1,9972	0,11096	0,008135
390	1,57	17,44	2,1985	0,12214	0,008506
450	1,34	14,88	2,3581	0,131	0,008669
510	1,09	12,1	2,5316	0,14064	0,00910
1060	0,07	0,77	3,2394	0,17997	0,00923
1175	— 0,066	— 0,73	3,3338	0,1852	0,009307
1265	— 0,151	— 1,67	3,3928	0,1885	0,00930

Temperatur 30 °.

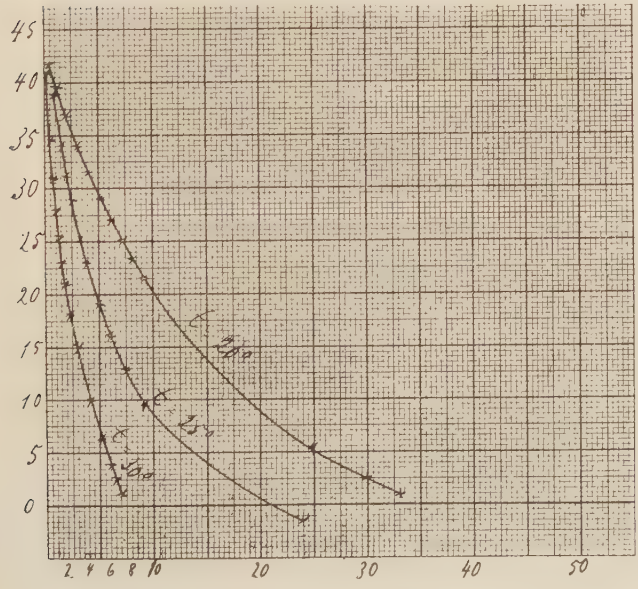
t in Minuten	Ablenkungswinkel α in 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 4,0738	+ 52,065			
30 (t_0)	3,47	38,53	0,87995	0,048886 (x_0)	
45	3,23	35,87	1,0465	0,058139	0,01599
60	2,98	33,09	1,22	0,067778	0,01718
90	2,56	28,43	1,5115	0,083972	0,01751
120	2,17	24,1	1,7821	0,099008	0,01834
150	1,86	20,65	1,9972	0,11096	0,01849
180	1,6	17,77	2,1776	0,12098	0,01852
210	1,341	14,89	2,3574	0,13097	0,01904
240	1,11	12,33	2,5177	0,13987	0,01956
270	0,891	9,89	2,6697	0,14832	0,02026
330	0,602	6,68	2,8703	0,15946	0,02020
390	0,392	4,35	3,016	0,16756	0,01988
450	0,196	2,17	3,152	0,17511	0,01995
510	0,062	0,68	3,245	0,18028	0,01952

Temperatur 40 °.

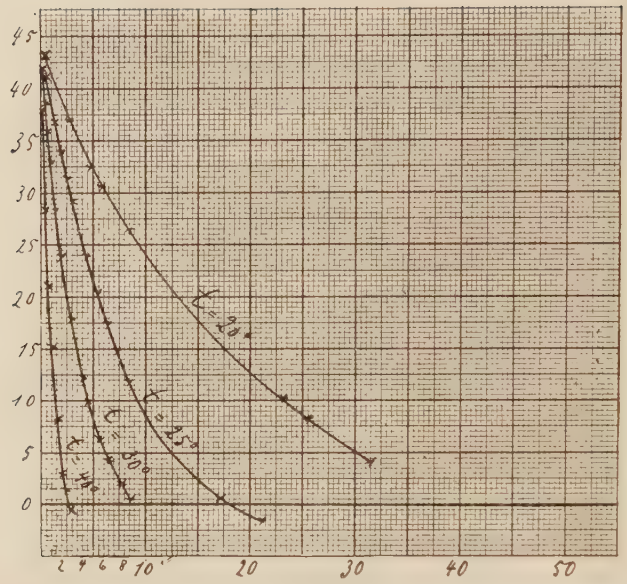
0	+ 4,0738	+ 52,065			
15 (t_0)	3,416	37,93	0,91742	0,050968 (x_0)	
30	2,56	28,42	1,5115	0,083972	0,06659
45	1,911	21,22	1,9619	0,109	0,0689
60	1,384	15,37	2,3276	0,12931	0,07246
75	1,032	11,46	2,5719	0,14288	0,07185
90	0,728	8,08	2,7828	0,1546	0,07277
120	0,286	3,17	3,0896	0,17164	0,07368
150	0,138	1,53	3,1923	0,17735	0,06473
180	— 0,038	— 0,42	3,3144	0,18413	0,06155

Trägt man die Messungsresultate der einzelnen Reihen graphisch auf, die Drehungen als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen, so ergeben sich völlig

regelmässige, zuerst steil abfallende, später mehr asymptotisch verlaufende Kurven. Die Werte für K zeigen in jeder der Reihen eine leidliche Konstanz, keinen „Gang“, sondern unregelmässiges Schwanken um einen Mittelwert, und wachsen, wie vorauszusehen, mit steigender Temperatur beträchtlich. Auffällig ist nur, dass die Geschwindigkeitskonstanten der halbnormalen Lösungen ihrem absoluten Werte nach niedriger sind, als die der viertelnormalen Flüssigkeiten. Die in Rede stehende Reaktion würde sich also in verhältnismässig verdünnter Lösung rascher abspielen.



Natronlauge und Dextrose $^1/_2$ n.



Natronlauge und Dextrose $^1/_4$ n.

Einige Versuche mit anderen Hydroxyljon liefernden Substanzen, und zwar mit Triäthylamin und Natriumkarbonat wurden dann noch angeschlossen.

Dextrose und Triäthylamin.

a = 4,5 grm A = 0,25 Mol.

Temperatur 20°.

t in Minuten	Ablenkungswinkel α_D im 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 4,738	+ 52,065			
10 (t_0)	4,576	50,81	0,11242	0,006246 (x_0)	
180	4,378	48,61	0,24983	0,01388	0,0007805
420	4,153	46,11	0,40597	0,022554	0,0007173
1620	3,341	37,1	0,96948	0,05386	0,0006185
1920	3,111	34,54	1,1291	0,06273	0,0006479
2940	2,646	29,38	1,4518	0,080655	0,0006152

Temperatur 30°.

t in Minuten	Ablenkungswinkel α_D in 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 4,738	+ 52,065			
10 (t_0)	4,545	59,49	0,13393	0,00744 (x_0)	
60	4,33	48,1	0,28314	0,01573	0,002918
180	3,87	42,99	0,60237	0,033464	0,002914
300	3,358	37,3	0,95768	0,053205	0,003305
360	3,156	35,06	1,0979	0,060993	0,003337
420	2,97	32,99	1,227	0,068163	0,003358
480	2,811	31,23	1,3373	0,074293	0,003337

Dextrose und Natriumkarbonat.

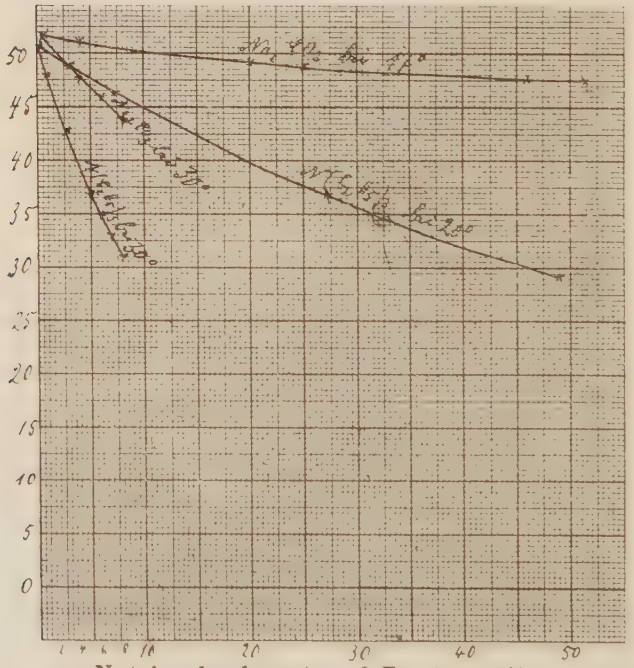
a = 4,5 grm A = 0,25 Mol.

Temperatur 17°.

t in Minuten	Ablenkungswinkel α im 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 4,738	+ 52,065			
30 (t_0)	4,66	51,75	0,05413	0,0030072 (x_0)	
240	4,61	51,2	0,08883	0,004935	0,0001519
1200	4,45	49,42	0,19986	0,011104	0,0001172
1500	4,4	48,87	0,23456	0,013032	0,0001165
2760	4,303	47,79	0,30188	0,016771	0,0000875
3060	4,275	47,48	0,3213	0,01785	0,0000856

Temperatur 30 °.

t in Minuten	Ablenkungswinkel α im 2 dez. Rohr	$[\alpha]_D$	Umgesetzte Dextrose in Grammen in 100 ccm x_1	Umgesetzte Dextrose in Molen im Liter x	K berechnet nach (6)
0	+ 4,738	+ 52,065			
15 (t_0)	4,663	51,8	0,052047	0,0028915 (x_0)	
120	4,48	49,77	0,17904	0,009947	0,001133
240	4,3	47,77	0,30396	0,016886	0,001080
360	4,135	45,93	0,41846	0,023248	0,001053
480	3,956	43,95	0,54269	0,03015	0,001079



Natriumkarbonat und Dextrose $^1/_4$ n.
Triäthylamin und Dextrose $^1/_4$ n.

Auch bei diesen alkalischen Substanzen, dem Triäthylamin und dem Natriumkarbonat finden wir die Einwirkung auf Dextrose innerhalb des Beobachtungsintervalls völlig regelmässig verlaufend und die Geschwindigkeitskonstanten von meist leidlicher Konstanz. Nur ist die absolute Höhe der Konstanten, verglichen mit den vorhergehenden unter gleichen Bedingungen ($^1/_4$ normalen Lösungen) erhaltenen, wesentlich geringer. Es ist dies wohl kaum einem anderen Umstande zuzuschreiben, als der bedeutend geringeren Alkalinität dieser Lösungen und es erhebt sich die Frage, ob die Höhe der Geschwindigkeitskonstanten dem Gehalt an wirkendem Hydroxyljon bei dieser Reaktion wohl direkt proportional sei.

Es wurde gefunden in viertelnormalen Lösungen im Mittel für K bei

	NaOH	$N(C_2H_5)_3$	Na_2CO_3
20^0	0,00389	0,000649	0,000112 = (t = 17^0)
30^0	0,01902	0,003194	0,001088.

Setzt man also die Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Lösungen dem Gehalt an Hydroxyljon proportional und nimmt den Dissoziationsgrad der Natronlauge zu 96 % an, so würde sich hiernach für die Triäthylaminlösung bei 20^0 ein Dissoziationsgrad von 16 %, bei 30^0 von 16,1 % er-

geben und für Natriumkarbonat eine hydrolytische Abspaltung von Hydroxyljon bei 17° von 2,8%, bei 30° von 5,5%. Nun berechnet Bredig[1]) den Dissoziationsgrad von wässerigen Triäthylaminlösungen aus ihrer Leitfähigkeit bei einer Verdünnung v 8 zu 6,65% und erst bei einer Verdünnung von v ca. 48 zu 16% und andererseits fand Shields[2]) durch Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat das Natriumkarbonat bei 24° in zehntelnormalen Lösungen zu 3,17% hydrolytisch zerfallen. Der durch obige einfache Überschlagsrechnung für Triäthylamin gelieferte Wert von 16% ist danach wohl sicher zu hoch[3]), der Wert für Natriumkarbonat stimmt jedoch mit dem auf ganz anderen Wege von Shields ermittelten so in der Grössenordnung überein, dass eine weitere Verfolgung dieses optischen Verfahrens vielleicht nicht aussichtslos wäre. Es ergäbe sich dann eine recht bequeme Methode zur Messung der Hydrolyse von Salzen starker Basen; entsprechende Versuche sollen gelegentlich angestellt werden.

---

[1]) Bredig, Z. phys. Chem. **13**, 298. 1894.

[2]) Shields, Z. phys. Chem. **12**, 167. 1893.

[3]) Es möge hier noch angeführt sein, dass Ostwald (Z. prakt. Chemie, (2) **35**, 112) die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Verseifung des Essigesters durch Natron bezw. Triäthylamin zu 162 bezw. 22 bestimmte. Nach obiger Rechnung würde dies für das Triäthylamin einen Dissoziationsgrad von ca. 13% ergeben.

Einwirkung von Gliedern der 4. Gruppe im periodischen System.

In dieser Gruppe waren es Zirkon, Cer, Thor und Zinn, deren Drehungsbeeinflussung untersucht wurde. Das Zirkon wurde in Form des mit 8 H_2O krystallisierten Oxychlorids angewandt.

I. Auf Dextrose.

Tabelle 18.

Glukose und Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 + 8\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	Zirkonoxychlorid in Grammen	Zirkonoxychlorid in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : Zirkonoxychlorid	$\alpha\ ^{20^0}_{D}$ für $l = 2$: am Tage der Herstellung	nach 6 Tagen	$[\alpha]\ ^{20^0}_{D}$: am Tage der Herstellung	nach 6 Tagen
0	7,2	1/25	—	—	—	7,°9602	—	52,°79	—
1	7,2312	1/25	1,31	1/250	1 : 0,1	7,°253	7,°216	50,°15	49,°9
1a	7,2044	1/25	1,268	1/250	1 : 0,1	7,°251	7,°18	50,°32	49,°83
2	7,204	1/25	6,424	1/50	1 : 0,5	6,°15	5,°926	42,°69	41,°13
3	7,1912	1/25	12,828	1/25	1 : 1	5,°04	4,°296	35,°	29,°87
4	7,2244	1/25	25,7896	2/25	1 : 2	2,°677	1,°255	18,°53	8,°68

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Zirkonoxychloridlösung			Glukoselösung rein und mit $ZrOCl_2$ 8 H_2O			
	in 100 ccm Lösung Gramme $ZrOCl_2$ 8 H_2O	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme $ZrOCl_2$ 8 H_2O	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	1,2864	1686	0,01449	1,2864	7,2	1686	0,01449
2	6,432	379,5	0,06438	6,432	7,2	466,3	0,05240
3	12,864	232	0,10532	12,864	7,2	287	0,08514
4	25,728	179,5	0,13613	25,728	7,2	180	0,13575

Widerstandskapazität der Gefässe 24,43522 und 0,07365.

Das Zirkonsalz verursachte eine beträchtliche Abnahme der Drehung, die erst nach längerer Zeit konstant wurde, wenigstens bei den schwächeren Lösungen. Es scheint auch hier der Rückgang veranlasst zu werden durch eine Zerstörung der Zuckermolekel, denn die Lösungen 3 und 4 nahmen nach 6 Tagen so stark rotbraune Farbe an, dass ein Polarisieren unmöglich wurde.

Eine auffällige Erscheinung trat bei diesen Versuchen zu Tage. Beim Erwärmen der Lösungen nämlich wurde die wasserhelle Flüssigkeit ganz schwach gelbgrünlich gefärbt und es trat eine sehr starke grüne Fluoreszenz auf. Diese erschien eben-

falls, aber in geringerem Maasse, wenn die Lösungen im Dunkeln aufbewahrt wurden, verschwand aber nach einigen Tagen im Tageslicht, schneller im direkten Sonnenlicht vollkommen wieder. Es fragte sich nun, ob das Eintreten der Fluoreszenz mit dem Drehvermögen in irgend welcher Weise zusammenhinge. Es wurde daher Lösung 1 einmal unter Erwärmung und einmal auf kaltem Wege hergestellt. Es zeigte aber die fluoreszierende Lösung keine andere Drehung, und auch der weitere Verlauf des Rückgangs blieb in beiden Fällen völlig gleich. Ferner erhitzte ich nach dem Eintritt der konstanten Enddrehung (bei $41,^{0}13$) die kalt bereitete Lösung 2 und polarisierte sowohl während des Fluoreszierens wie nach dem Verschwinden der Erscheinung, ein Unterschied konnte nicht bemerkt werden.

Man muss daraus schliessen, dass ein Zusammenhang zwischen Drehvermögen und Fluoreszenz nicht besteht. Ein Absorptionsspektrum wurde in der fluoreszierenden, gefärbten Flüssigkeit insofern beobachtet, als die Strahlen vom Grün ab ausgelöscht wurden. Über einige Versuche, welche Zuckerarten sonst noch die Fluoreszenz mit Zirkonsalz zeigten, sind am Schluss dieses Abschnittes Mitteilungen gemacht.

Auch bei der Bestimmung des Leitvermögens konnte ein auffälliges Verhalten beobachtet werden. Wie die betreffenden Zahlen der Tabelle dartun, findet bei Lösung 1 durch den Glukosezusatz gar keine Veränderung der Leitfähigkeit statt, ebenso

sind die Zahlen bei der Lösung 4 fast übereinstimmend, während bei den dazwischen liegenden Lösungen 2 und 3 der Zucker eine Verminderung hervorruft. Analoge Verhältnisse traten auch später bei der Lävulose wieder in Erscheinung.

Tabelle 19.

Glukose und Cerchlorid $CeCl_3 + 7^1/_2 H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$CeCl_3\ 7^1/_2 H_2O$ in Grammen	$CeCl_3\ 7^1/_2 H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : $CeCl_3\ 7^1/_2 H_2O$	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	+7,0602	+52,079
1	7,2044	$^1/_{25}$	1,524	$^1/_{250}$	1 : 0,1	7,0714	53,054
2	7,1984	$^1/_{25}$	7,608	$^1/_{50}$	1 : 0,5	7,051	52,016
3	7,2	$^1/_{25}$	15,3	$^1/_{25}$	1 : 1	7,0112	49,039

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Cerchloridösung: in 100 ccm Lösung Gramme $CeCl_3\ 7^1/_2 H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Glukoselösung rein und mit $CeCl_3\ 7^1/_2 H_2O$: in 100 ccm Lösung Gramme $CeCl_3\ 7^1/_2 H_2O$	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	—	1323	0,0000535
1	1,524	2026	0,01205	1,524	7,2	2336	0,01045
2	7,62	484	0,05048	7,62	7,2	569	0,04294
3	15,24	277	0,08820	15,24	7,2	328,6	0,07435

Widerstandskapazität der Gefässe 24,43522 und 0,07365.

Eine wesentliche Veränderung der spezifischen Drehung vermag das Cersalz nicht hervorzurufen. Geringe Mengen, vergl. Lösung 1, erhöhen anfänglich die Drehung, welche aber nach einiger Zeit wieder unter den normalen Wert sinkt, während grössere sofort ein Herabgehen verursachen. Auch das Leitvermögen der Salzlösungen wurde beim Zusatz der Glukose vermindert.

Tabelle 20.

Glukose und Thornitrat $Th(NO_3)_4 + 12\ H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$Th(NO_3)_4\ 12\ H_2O$ in Grammen	$Th(NO_3)_4\ 12\ H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : $Th(NO_3)_4\ 12\ H_2O$	$\alpha\ ^{20^0}_{D}$ für $l = 2$	$[\alpha]\ ^{20^0}_{D}$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	+ 7,0602	+ 52,079
1	7,1844	$^1/_{25}$	2,782	$^1/_{250}$	1 : 0,1	7,0544	52,05
2	7,1784	$^1/_{25}$	13,91	$^1/_{50}$	1 : 0,5	7,059	52,087
3	7,22	$^1/_{25}$	27,82	$^1/_{25}$	1 : 1	7,0552	52,03

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Thornitratlösung: in 100 ccm Lösung Gramme $Th(NO_3)_4\ 12\ H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Glukoselösung rein und mit Thornitrat: in 100 ccm Lösung Gramme $Th(NO_3)_4\ 12\ H_2O$	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	2,782	1573	0,01553	2,782	7,2	1800	0,01357
2	13,91	465	0,05254	13,91	7,2	554	0,04410
3	27,82	315	0,07757	27,82	7,2	379	0,06446

Widerstandskapazität der Gefässe 24,43522 und 0,07365.

Noch weniger wie das Cerchlorid übte das Thornitrat irgend eine Wirkung aus, die Drehung blieb in allen Fällen fast unverändert.

Die Leitfähigkeit der Glukose-Salzlösungen war ebenfalls geringer als die der reinen Salzlösungen.

II. Auf Lävulose.

Tabelle 21.

Lävulose und Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2 + 8\ H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$ZrOCl_2\ 8\ H_2O$ in Grammen	$ZrOCl_2\ 8\ H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : $ZrOCl_2$	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	$-13,^0244$	$-91,^097$
1	7,2074	$^1/_{25}$	1,2864	$^1/_{250}$	1 : 0,1	$-13,^0096$	$-90,^085$
2	7,1964	$^1/_{25}$	6,432	$^1/_{50}$	1 : 0,5	$-12,^0155$	$-84,^017$
3	7,206	$^1/_{25}$	12,864	$^1/_{25}$	1 : 1	$\frac{l=1}{-5,^0463}$	$-75,^081$
4	7,2084	$^1/_{25}$	25,728	$^2/_{25}$	1 : 2	$\frac{l=1}{-4,^0944}$	$-86,^059$

Leitfähigkeit.

No der Lösung	Reine $ZrOCl_2$ Lösung: in 100 ccm Lösung Gramme $ZrOCl_2\ 8\ H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Lävuloselösung rein und mit $ZrOCl_2$: in 100 ccm Lösung Gramme $ZrOCl_2\ 8\ H_2O$	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	1,286	1686	0,01449	1,286	7,2	1530	0,015596
2	6,432	379,5	0,06438	6,432	7,2	430	0,056S2
3	12,864	232	0,10532	12,864	7,2	263,8	0,09262
4	25,728	179,5	0,13613	25,728	7,2	175	0,13963

Widerstandskapazität der Gefässe 24,43522 und 0,0714907.

Die mit dem Zirkonoxychlorid angefertigten Lävuloselösungen zeigten in betreff der Drehung ebenfalls starken Rückgang, doch war dieser im Ganzen genommen nicht so stark wie vorher. No. 3 und 4 färbten sich nach einigen Tagen so stark braunrot, dass im 1 dez. Rohr polarisiert werden musste. Eine Fluoreszenz trat bei diesen Lösungen schon sofort ohne Erwärmen auf. Bezüglich der Leitfähigkeiten fiel auch hier auf, dass, während Lösung 2 und 3 Rückgang zeigten, 1 und 4 aber sogar besser leiteten als die reinen Salzlösungen.

Tabelle 22.

Lävulose und Cerchlorid $CeCl_3 + 7^1/_2\ H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	Cerchlorid in Grammen	Cerchlorid in Molen	Molekularverhältnis Lävulose: Cerchlorid	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	— 13,^{0}244	— 91,^{0}97
1	7,2014	$^1/_{25}$	1,524	$^1/_{250}$	1 : 0,1	— 13,^{0}277	— 92,^{0}18
2	7,2114	$^1/_{25}$	7,62	$^1/_{50}$	1 : 0,5	$l = 1$ — 6,^{0}824	— 94,63
3	7,2044	$^1/_{25}$	15,24	$^1/_{25}$	1 : 1	— 7,^{0}09	— 98,^{0}41

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Cerchloridlösung: in 100 ccm Lösung Gramme $CeCl_3\ 7^1/_2\ H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Lävuloselösung rein und mit $CeCl_3\ 7^1/_2\ H_2O$: in 100 ccm Lösung Gramme $CeCl_3\ 7^1/_2\ H_2O$	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	1,524	2026	0,01206	1,524	7,2	2204	0,01054
2	7,62	484	0,05048	7,62	7,2	540	0,04305
3	15,24	277	0,08820	15,24	7,2	307	0,07572

Widerstandskapazität des Gefässes: 24,43522.

Widerstandskapazität der Gefässe: 23,24833 und 0,0714907.

Das Cersalz beeinflusst das Drehvermögen der Lävulose stärker, als das der Dextrose und zwar hält sich die Steigerung in denselben Grenzen, wie sie bei den Erdalkalien bemerkt wurde. Auch trat die konstante Drehung alsbald nach der Fertigstellung ein. Die Leitfähigkeit wurde durch die Lävulose geringer.

Tabelle 23.

Lävulose und Thornitrat $Th(NO_3)_4 + 12\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$Th(NO_3)_4\,12\,H_2O$ in Grammen	$Th(NO_3)_4\,12\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : $Th(NO_3)_2\,12\,H_2O$	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	—13,0244	— 91,097
1	7,2014	$^1/_{25}$	2,782	$^1/_{250}$	1 : 0,1	—13,0383	— 92,092
2	7,2044	$^1/_{25}$	13,91	$^1/_{50}$	1 : 0,5	—13,0722	— 95,023
3	7,2084	$^1/_{25}$	27,82	$^1/_{25}$	1 : 1	—14,009	— 97,074
4	7,2022	$^1/_{25}$	55,64	$^2/_{25}$	1 : 2	—14,0696	—102,003

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Thornitratlösung: in 100 ccm Lösung Gramme $Th(NO_3)_4\,12\,H_2O$	W in Ω	spez. Leitfähigkeit L	Lävuloselösung rein und mit Thornitrat: in 100 ccm Lösung Gramme $Th(NO_3)_4\,12\,H_2O$	Lävulose	W in Ω	spez. Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	2,782	1573	0,01553	0,782	7,2	1630	0,01426
2	13,91	465	0,05254	13,91	7,2	507	0,04526
3	27,82	315	0,07757	27,82	7,2	354,5	0,06557

Widerstandskapazität des Gefässes: 24,43522.

Widerstandskapazität der Gefässe: 23,24833 und 0,0714907.

Gerade wie das Cerchlorid steigerte auch das Thornitrat die Drehung der Lävulose und zwar auch annähernd in derselben Stärke wie die alkalischen Erden. Wie dort, trat auch hier kurze Zeit nach dem Salzzusatz die konstante Drehung ein.

Das Leitvermögen der gemischten Lösungen liess gegenüber den reinen Salzlösungen nach.

Aus den vorstehend mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, dass die Einwirkung von Zirkon-, Cer- und Thorverbindungen eine recht verschiedene ist. Im allgemeinen verursachen sie beim Traubenzucker eine wenn auch z. T. nur ganz geringe Abnahme der Drehung, während auf den Fruchtzucker Cer- und Thorsalze drehungssteigernd und Zirkon vermindernd einwirken.

Fluoreszenzerscheinungen konnten in den Cer und Thor enthaltenden Flüssigkeiten nicht wahrgenommen werden.

Von den Gliedern der Nebengruppe wurden Zinn und Blei in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Es gelang aber nicht, die Sauerstoffverbindungen beider, Zinnsäure und Bleihydroxyd, in Reaktion zu bringen, denn keines löste sich in genügender Menge. Ich stellte daher nur 2 Lösungen mit Natriumstannat und Stanniammoniumchlorid her. Ersteres wurde als $Na_2SnO_3 + 3\,H_2O$ benutzt. $^1/_{25}$ Mol. von der Birotation befreiter Glukose 7,2 wie auch Lävulose wurden mit $^1/_{50}$ Mol. 5,32 Natriumstannat zu 100 ccm gelöst und sofort polarisiert. Dabei zeigte die Glukose sehr grosse Drehungssteigerung

$[\alpha]_D^{20^0}$ 66,°49, die aber zusehends durch das in dem Zinnsalz vorhandene Alkali zurück ging, während die Lävulose keinerlei Steigerung, sondern sofort starken Rückgang ergab, nach 3 Minuten vom Salzzusatz an gerechnet war $[\alpha]_D^{20^0}$ 55,°89. Zum zweiten Versuch nahm ich, um das Alkali auszuschalten, das Zinnammoniumdoppelsalz $SnCl_4\,2\,NH_4Cl$, $^1/_{30}$ Mol. 7,58 grm. Die Drehung der Glukose zeigte sich aber fast garnicht beeinflusst, der Ablesungswinkel betrug 7,°58 was einer spezifischen Drehung von 52,°65 entsprach. Die Lävulose war etwas empfindlicher, bei ihr stieg die spez. Drehung unter denselben Verhältnissen auf 94,°03. Da das Salz sehr schwer in Lösung zu bringen war, konnten die Flüssigkeiten erst nach Verlauf von 24 Stunden polarisiert werden. Weitere Versuche wurden nicht angestellt.

Fluoreszenzerscheinungen in Lösungen von Zuckern mit Zirkonoxychlorid.

Im Verfolg an die oben beobachteten Fluoreszenzerscheinungen an Dextrose und Fruktoselösungen stellte ich einige Versuche darüber an, welche Zuckerarten eine gleichartige Wirkung zeigten und welche geringste Menge des Salzes zur Hervorbringung des Fluoreszierens genügte. Die Probelösungen wurden derart angefertigt, dass in je 10 ccm Lösung ein Gramm des betreffenden Zuckers ent-

halten war, je fünf solcher Lösungen wurden mit wachsenden Mengen Zirkonoxychlorid, 0,01—0,05 grm, jedesmals um je 0,01 grm steigend, versetzt. Diese Mischungen teilte man in zwei gleiche Teile, eine Serie derselben wurde ohne Erhitzen im dunkeln aufbewahrt, die andere nach Erhitzen auf 100° im Tageslicht.

1) l Arabinose. Fluoreszenz trat nur in den erhitzten Lösungen ein, und auch da nur in No. 2, 3, 4 und 5 in dem Zirkongehalt proportionaler Stärke, während No. 1 unverändert blieb. Beim Erkalten und nach mehreren Tagen ging die Erscheinung stark zurück, trat aber beim Erhitzen sofort wieder auf.

2) Jsodulcit oder Methylarabinose ergab auf dieselbe Weise nur in Lösung 4 und 5 der erhitzten Serie eine ziemlich schwache Fluoreszenz, welche im Sonnenlicht alsbald wieder verschwand. Eine Lösung von 1 grm dieses Zuckers in 10 ccm Wasser wurde noch mit einer grösseren Menge, 0,25 grm $ZrOCl_2$, versetzt, um ein stärkeres Fluoreszieren hervorzubringen. Auch beim Erwärmen trat jedoch noch keine Fluoreszenz auf, aber die Lösung erstarrte zu einer weissen Gallerte, welche sich beim Erkalten wieder verflüssigte und dann erst schön grün fluoreszierte. Nach dem Verschwinden der Fluoreszenz im Sonnenlicht konnte die Erscheinung durch Erhitzen in derselben Weise beliebig oft wieder hervorgerufen werden.

3) Glukose zeigte beim Erhitzen in allen fünf Lösungen Fluoreszenz, auch in den im dunkeln auf-

bewahrten Flüssigkeiten trat bei No. 4 und 5 ebenfalls Fluoreszieren auf.

4) Lävulose verhielt sich wie Glukose.

5) Saccharose oder Rohrzucker gab ebenfalls schöne Fluoreszenz, schon von No. 3 ab trat beim Erhitzen die Erscheinung ein.

6) Wurden Laktoselösungen mit den bis dahin angewendeten Mengen Zirkonsalz (0,01—0,05 auf 1 grm Zucker) versetzt, so blieben sie unverändert, bei Zusatz grösserer Mengen Zirkonoxychlorid, ca. 0,5 grm auf 1 grm Zucker, war ein geringes Fluoreszieren zu bemerken.

7) Maltose fluoreszierte ebenfalls erst beim Zusatz grösserer Mengen des Salzes ca. 0,7 grm.

8. Raffinose jedoch gab die Erscheinung schon in Lösung 2 beim Erwärmen.

9. Trehalose oder Mycose liess überhaupt, auch bei stärkerem Zirkonzusatz, eine Fluoreszenz nicht erkennen.

Die Versuche wurden dann noch auf einige mehrwertige Alkohole Erythrit, Mannit, Dulcit, Perseit (Monnoheptit) ausgedehnt, aber in keinem Falle konnte auch bei Zusatz von grösseren Mengen Zirkonsalz eine Fluoreszenz beobachtet werden. Es scheint demnach die Erscheinung in erster Linie von Aldehyd- oder Ketongruppen in der Molekel abhängig zu sein, andererseits muss es aber auffallen, dass z. B. Maltose nur wenig und Trehalose garnicht fluoreszieren.

Anfänglich vermutete ich, dass es sich bei der ganzen Erscheinung vielleicht um eine zufällig anwesende Verunreinigung der Zucker handeln dürfte, da in der Litteratur, soviel ich finden konnte, des Phänomens nirgends Erwähnung getan wird. Diese Vermutung ist jedoch kaum aufrecht zu halten, denn in zahlreichen Versuchen ergaben Dextrose, Lävulose, Saccharose, Lactose und Raffinose der verschiedensten Provenienz stets die gleiche Erscheinung. Ebenso konnte allgemein bei den untersuchten Zuckerarten mit steigender Erwärmung eine Zunahme der Fluoreszenz, beim Erkalten und Stehen im Sonnenlicht meist völliges Verschwinden, zum wenigsten erhebliche Abnahme der Fluoreszenz konstatiert werden.

Einwirkung von Gliedern der V. Gruppe im periodischen System.

Tabelle 24.

Glukose und Arsensäure $AsO_4H_3 + {}^1/_2 H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung				Molekularverhältnis. Glukose: Arsensäure	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
	Glukose in		Arsensäure in				
	Grammen	Molen	Grammen	Molen			
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	$+7{,}^0602$	$+52{,}^0079$
1	7,2104	$^1/_{25}$	0,542	$^1/_{500}$	1 : 0,05	$7{,}^0601$	$52{,}^071$
2	7,1984	$^1/_{25}$	2,71	$^1/_{100}$	1 : 0,25	$7{,}^0577$	$52{,}^063$
3	7,2094	$^1/_{25}$	5,42	$^1/_{50}$	1 : 0,5	$7{,}^0601$	$52{,}^072$

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Arsensäurelösung			Glukoselösung rein und mit Arsensäure			
	in 100 ccm Lösung Gramme Arsensäure	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme Arsensäure	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	0,542	5470	0,00446	0,542	7,2	6200	0,00394
2	2,71	1962	0,01245	2,71	7,2	2280	0,01071
3	5,42	1233	0,01980	5,42	7,2	1406	0,01737

Widerstandskapazität der Gefässe: 24,43522 und 0,07365.

Die Arsensäure verhält sich der Dextrose gegenüber sehr indifferent; es ist kaum eine Veränderung der Drehung zu bemerken.

Die an und für sich schon geringe Leitfähigkeit der Arsensäurelösungen wird durch den Glukosezusatz noch kleiner.

Tabelle 25.

Lävulose und Arsensäure $AsO_4H_3 + {}^1/_2 H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung				Molekularverhältnis. Lävulose: Arsensäure	$[\alpha]_D^{20}$ für $l = 2$	$[\alpha]_D^{20}$
	Lävulose in Grammen	Molen	Arsensäure in Grammen	Molen			
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	— 13,°244	— 91,°97
1	7,2054	$^1/_{25}$	0,542	$^1/_{500}$	1 : 0,05	— 13,°332	— 92,°51
2	7,2124	$^1/_{25}$	2,71	$^1/_{100}$	1 : 0,25	— 13,°509	— 93,°65
3	7,2054	$^1/_{25}$	5,42	$^1/_{50}$	1 : 0,5	— 13,°572	— 94,18

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Arsensäurelösung			Lävuloselösung rein und mit Arsensäure			
	in 100 ccm Lösung Gramme Arsensäure	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme Arsensäure	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	0,542	5470	0,00446	0,542	7,2	5718	0,00406
2	2,71	1962	0,01245	2,71	7,2	2074	0,01120
3	5,42	1233	0,01980	5,42	7,2	1309	0,01775

Widerstandskapazität des Gefässes: 24,43522.

Widerstandskapazität der Gefässe: 23,24833 und 0,0714907.

Bei der Lävulose erhöht die Arsensäure die spezifische Drehung etwa ebenso sehr wie früher das Kadmiumchlorid. Die Konzentration an Arsensäure konnte nicht grösser genommen werden, da es schon bei den geringeren Schwierigkeiten machte, klare Lösungen zu erhalten. Das Leitvermögen stimmt ziemlich überein mit dem der Arsensäure-Dextroselösungen.

Weitere Glieder dieser Gruppe sollten in Form von Antimonsäure und Wismuthydroxyd in Anwendung gebracht werden, doch gelang es mir nicht, eine entsprechende Lösung zu erhalten.

Einwirkung von Körpern der VI. Gruppe im periodischen System.

Gernez[1]) beobachtete beim Mannit, Sorbit und Perseit, dass Molybdän in Form der Säure und sauren Salze starke Rechtsdrehung hervorbringt, die gleiche Wirkung haben nach Klein[2]) beim Mannit auch wolframsaure Salze.

Im folgenden sind diese Versuche auf Glukose und Fruktose ausgedehnt worden.

I. Auf Dextrose.

Tabelle 26.

Glukose und Molybdänsäure MoO_3.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	MoO_3 in Grammen	MoO_3 in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : MoO_3	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	1/25	—	—	—	+ 7,0602	+ 52,079
1	7,2452	1/25	0,5756	1/250	1 : 0,1	7,016	49,041
2	7,2464	1/25	1,1512	2/250	1 : 0,2	6,0947	47,093
3	7,26	1/25	2,3024	4/250	1 : 0,4	5,0793	39,09

Durch die Säure wurde ein ganz bedeutender Rückgang verursacht, die Wirkung war erheblich stärker, als beim Borax. Die durch Reduktion der Molybdänsäure eingetretene Blauviolettfärbung der

[1]) Gernez, C. r. **112**, 1360; **113**, 1031, **114**, 480.

[2]) Klein, C. r. **89**, 484.

Lösungen wurde durch Zusatz von einer Spur von Wasserstoffsuperoxyd aufgehoben bezw. für die Polarisation unschädlich gemacht. Vergleichende Leitfähigkeitsversuche konnten bei der Unlöslichkeit der Säure in reinem Wasser nicht ausgeführt werden.

Glukose und Ammoniumheptamolybdat. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\ H_2O$.

In Form des krystallisierten Ammoniummolybdats angewandt, zeigte die Säure ein anderes Verhalten. Gernez (siehe oben) fand bei seinen Versuchen, dass das Maximum der Drehung erreicht wurde bei Zusatz von $6{,}75/_{24}$ Mol. zu 1 Mol. des Zuckers. In derselben Konzentration ruft es auch nach Gernez[1]) bei der Rhamnose das Höchstmaass der Drehung hervor, welche bei weiterem Salzzusatz unverändert bleibt. Ähnliche Verhältnisse fanden sich auch bei der Glukose.

Tabelle 27.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\ H_2O$ in Grammen	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\ H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Glukose: MoO_3	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$1/_{25}$	—	—	—	+ 7,0602	+ 52,079
1	7,2029	$1/_{25}$	0,704	$1/_{250}$	1 : 0,1	7,0778	54,001
2	7,2024	$1/_{25}$	2,1	$3/_{250}$	1 : 0,3	8,000	55,054
3	7,201	$1/_{25}$	2,816	$4/_{250}$	1 : 0,4	7,0998	55,053
4	7,2044	$1/_{25}$	3,52	$1/_{50}$	1 : 0,5	8,000	55,052
5	7,2044	$1/_{25}$	4,928	$7/_{250}$	1 : 0,7	8,000	55,052
6	7,1964	$1/_{25}$	7,04	$1/_{25}$	1 : 1	8,000	55,051

[1]) Gernez, C. r. **119**, 63.

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 4 H_2O Lösung			Glukoselösung rein und mit $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 4 H_2O			
	in 100 ccm Lösung Gramme $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 4 H_2O	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 4 H_2O	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	0,704	22,33	0,00329	0,704	7,2	26,15	0,00281
2	3,52	6,43	0,01145	3,52	7,2	7,567	0,00973
3	7,04	3,83	0,01922	7,04	7,2	4.506	0,01633
4	10,56	2,88	0,02556	10,56	7,2	3,333	0,02209

Widerstandskapazität des Gefässes: 0,07365.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, dass von Lösung 2 ab trotz weiteren Salzzusatzes eine Drehungssteigerung nicht mehr stattfindet. Lösung 2 zeigt nun die Verhältnisse $6,75/_{24}$ Mol. Salz zu 1 Mol. Glukose, es tritt also auch hier gerade wie bei Rhamnose der Maximalwert der Drehung bei diesem Verhältnis auf. Nach längerer Zeit jedoch gingen die Drehungen der an Salz reicheren Lösungen etwas zurück, was wohl auf Reduktionsvorgänge zurückzuführen war. Bezüglich der Leitfähigkeit waren besondere Veränderungen beim Mischen der beiden Substanzen nicht zu bemerken, das Leitvermögen des Salzes verringerte sich beim Zuckerzusatz um ein geringes.

Tabelle 28.

Glukose und Phosphormolybdänsäure $H_3PO_4\ 12\ MoO_3 + 23\ H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$H_3PO_4\ 12MoO_3\ 23\ H_2O$ in Grammen	$H_3PO_4\ 12MoO_3\ 23\ H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : MoO_3	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	1/25	—	—	—	+ 7,0602	+ 52,079
1	7,2312	1/25	0,768	1/250	1 : 0,1	7,0684	53,013
2	7,1864	1/25	3,732	1/50	1 : 0,5	7,0599	52,087

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine $H_3PO_4\ 12\ MoO_3\ 23\ H_2O$ Lösung: in 100 ccm Lösung Gramme Molybdat	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Glukoselösung rein und mit $H_3PO_4\ 12\ MoO_3\ 23\ H_2O$: in 100 ccm Lösung Gramme $H_3PO_4\ 12\ MoO_3\ 23\ H_2O$	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	0,768	14,88	0,00494	0,768	7,2	16,34	0,00450
2	3,732	3,566	0,02065	3,732	7,2	4,197	0,01754

Widerstandskapazität des Gefässes: 0,07365.

Die vor der Polarisation filtrierten und gleich nach der Herstellung untersuchten Lösungen ergaben

kaum eine Veränderung der spezifischen Drehung von Glukose. Es traten aber bald in der Mischung Reduktionsvorgänge ein, die eine Drehungsbestimmung sehr schwierig machten, wohl war noch zu erkennen, dass die Drehung anfing zu sinken. Auch hier geht die Leitfähigkeit nach dem Zuckerzusatz zurück.

Tabelle 29.

Glukose und Natriumwolframat

$Na_2WO_4 + 2\,H_2O$.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$Na_2WO_4\,2\,H_2O$ in Grammen	$Na_2WO_4\,2\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : WO_3	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]_D\ 20^0$
0	7,2	1/25	—	—	—	+ 7,0602	+ 52,079
1	7,2336	1/25	1,3128	1/250	1 : 0,1	7,0625	52,071
2	7,2064	1/25	6,624	1/50	1 : 0,5	7,017	49,075
3	7,2152	1/25	13,209	1/25	1 : 1	6,0745	46,074

Infolge des aus dem Salze in wässriger Lösung hydrolytisch abgespaltenen Alkalis trat in der oben eingehend erörterten Weise ein Sinken der Drehung ein.

Tabelle 30.

Glukose und Phosphorwolframsäure $P_2O_5\,12\,WO_3 + 42\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$P_2O_5\,12\,WO_3 + 42\,H_2O$ in Grammen	in Molen	Molekularverhältnis Glukose: WO_3	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	+ 7,°602	+ 52,°079
1	7,2412	$^1/_{25}$	1,2652	$^1/_{250}$	1 : 0,1	7,°06	52,°048
2	7,2484	$^1/_{25}$	6,1492	$^1/_{50}$	1 : 0,5	7,°495	51,°07
3	7,1944	$^1/_{25}$	12,2812	$^1/_{25}$	1 : 1	7,°02	50,°904

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine $P_2O_5\,12\,WO_3 + 42\,H_2O$ Lösung: in 100 ccm Lösung Gramme $P_2O_5\,12\,WO_3 + 42\,H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Glukoselösung rein und mit $P_2O_5\,12\,Wo_3 + 42\,H_2O$: in 100 ccm Lösung Gramme $P_2O_5\,12\,Wo_3 + 42\,H_2O$	Glukose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	1323	0,0000535
1	1,227	22,21	0,00331	1,227	7,2	24,45	0,00301
2	6,136	5,264	0,01398	6,136	7,2	6,345	0,01160
3	12,276	2,874	0,02562	12,276	7,2	3,222	0,02285

Widerstandskapazität des Gefässes: 0,07365.

Diese komplexe Säure vermochte ebensowenig wie vorher die betreffende Molybdänverbindung einen bedeutenden Einfluss auf die Drehung auszuüben, es zeigte sich ein geringfügiger Rückgang. Betreffs des Leitvermögens war beim Zusatz der

Dextrose ein Zurückgehen zu konstatieren. In den Lösungen schnell eintretende Reduktionsvorgänge und damit verbundene Violettfärbung hinderten an weiteren Drehungsmessungen.

Tabelle 31.

Glukose und Urannitrat
$UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in Grammen	$UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : UO_2	$\alpha\ 20^0_D$ für	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	1 — 2 + 7,9602	+ 52,079
1	7,1944	$^1/_{25}$	1,998	$^1/_{250}$	1 : 0,1	1 — 2 + 7,9577	52,066
2	7,1916	$^1/_{25}$	5,046	$^1/_{100}$	1 : 0,25	1 — 1 + 3,9832	53,028
3	7,1924	$^1/_{25}$	10,092	$^1/_{50}$	1 : 0,5	1 — 1 + 3,985	53,053

Da die Uransalz enthaltenden Lösungen ziemlich stark gelb gefärbt waren, mussten die Polarisationen zum Teil im 1 dez. Rohr ausgeführt werden. Anfänglich stiegen, wie die Zahlen in der Tabelle ersehen lassen, mit vermehrtem Salzzusatz die spezifischen Drehungen, doch ging nach mehreren Tagen die Drehung bei Lösung 2 und 3 unter den normalen Wert zurück, und zwar bei 3 am weitesten. Es war nun nicht unmöglich, dass letztere Erscheinung auf der oxydierenden Wirkung der in dem Salze enthaltenen bez. hydrolytisch abgespaltenen Salpetersäure beruhte. Darum wurde versucht, diese Gruppen mittelst Natronlauge abzusättigen. Die beiden nächsten Tabellen geben die Resultate dieser Versuche wieder.

Tabelle 32.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$ in Grammen	$UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$ in Molen	NaOH in Grammen	NaOH in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : UO_2 : NaOH	$\alpha_D^{20^0}$ für l = 1	$[\alpha]_D^{20^0}$
0	7,2	1/25	—	—	—	—	—	+ 7,0602	+ 52,079
1	7,1916	1/25	5,046	1/100	—	—	1 : 0,25	3,0726	53,028
2	7,2044	1/25	5,04	1/100	0,4	1/100	1 : 0,25 : 0,25	3,0813	52,993
3	7,2104	1/25	5,04	1/100	0,6	1,5/100	1 : 0,25 : 0,375	3,0918	54,034

Tabelle 33.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Glukose in Grammen	Glukose in Molen	$UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$ in Grammen	$UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$ in Molen	NaOH in Grammen	NaOH in Molen	Molekularverhältnis. Glukose : UO_2 : NaOH	$\alpha_D^{20^0}$ für l = 2	$[\alpha]_D^{20^0}$
0	7,2	1/25	—	—	—	—	—	+ 7,0602	+ 52,079
1	7,1944	1/25	2,01	1/250	—	—	1 : 0,1	7,051	52,066
2	7,2364	1/25	2,01	1/250	0,16	1/250	1 : 0,1 : 0,1	7,0635	52,076
3	7,2192	1/25	2,01	1/250	0,24	1,5/250	1 : 0,1 : 0,15	7,0707	53,038

Die Konzentration an Uransalz der Lösungen in Tabelle 32 entsprach der Lösung 2 Tabelle 31. Die vorsichtige Absättigung einer und anderthalb Molekeln Salpetersäure gelang gut, der entstehende Niederschlag von Urangelb löste sich glatt beim Schütteln wieder auf, beide Molekeln konnten jedoch nicht neutralisiert werden, in diesem Falle wurde der Niederschlag nicht wieder gelöst. Im Verhältnis von 1 : 0,25 : 0,25 war gegenüber dem Drehvermögen der reinen Urannitrat-Glukoselösung ein geringer Rückgang zu erkennen, der aber bei Lösung 3 bei Zusatz von mehr Natronlauge in eine Erhöhung von mehr als 1^0 überging. In der Annahme, dass vielleicht ein grösserer Überschuss an Dextrose die Fällung von Urangelb verhindern würde, sättigte ich eine Lösung entsprechend der Konzentration der Lösung 1 Tabelle 31 in gleicher Weise wie vorher ab. Aber auch in diesem Falle war es nicht möglich, mehr wie anderthalb Molekeln Salpetersäure abzustumpfen. Während Lösung 2 den normalen Drehungswert ergab, war bei 3 die Drehung um fast 1^0 gegenüber Lösung 1 gestiegen. Man kann aus diesen Versuchen schliessen, dass das Uran eine kleine drehungssteigernde Wirkung ausübt, wenn es in Form von Uransäure bez. Uranat angewandt wird. Die Reaktion der Lösungen 2 und 3 der letzten Tabellen war sauer bez. alkalisch. Den weiteren Verlauf der Drehungsänderung mit der Zeit zu verfolgen war nicht möglich, da sich schon nach ganz kurzer Frist die Flüssigkeiten unter Abscheidung eines violetten Niederschlags trübten.

II. Einwirkung auf Lävulose.

Tabelle 34.

Lävulose und Molybdänsäure MoO_3.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	MoO_3 in Grammen	MoO_3 in Molen	Molekularverhältnis Lävulose : MoO_3	α_D^{20} für $l = 2$	$[\alpha]_D^{20}$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	— 13,9244	— 91,997
1	7,2044	$^1/_{25}$	0,6476	$^1/_{250}$	1 : 0,1	— 12,9665	— 87,99
2	7,2044	$^1/_{25}$	1,2952	$^1/_{250}$	1 : 0,2	— 12,9116	— 84,909

Infolge der sofort stark auftretenden Reduktionsvorgänge konnten nur zwei Lösungen polarisiert werden. Diese zeigen erhebliches Sinken der Drehung.

Tabelle 35.

Lävulose und Ammoniumheptamolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$ in Grammen	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis Lävulose : MoO_3	α_D^{20} für $l = 2$	$[\alpha]_D^{20}$
0	7,2	$^1/_{25}$	—	—	—	— 13,9244	— 91,997
1	7,2064	$^1/_{25}$	0,704	$^1/_{250}$	1 : 0,1	— 12,9777	— 88,965
2	7,2014	$^1/_{25}$	3,52	$^1/_{50}$	1 : 0,5	— 11,927	— 78,925

Während bei Dextrose das Ammoniumheptamolybdat Steigerung der spezifischen Drehung bewirkte, finden wir bei Lävulose ein ziemlich starkes Sinken derselben. Wegen der beim Salzzusatz sogleich eintretenden blaugrünen Färbung der Flüssigkeiten konnten die Lösungen mit höherem Gehalt an Molybdän nicht mehr gemessen werden.

Lävulose und Phosphormolybdänsäure $H_3PO_4\,12\,MoO_3 + 23\,H_2O$.

Mit dieser Verbindung wurde nur eine Lösung angefertigt, da dieselbe so starke Reduktion zeigte, dass die Messung im 1 dez. Rohr eben durchgeführt werden konnte. 7,2 Lävulose und 0,746 Säure, Molekularverhältnis 1 : 0,1 ergaben zu 100 ccm gelöst im 1 dez. Rohr eine Ablenkung von 6,°608, was einer spezifischen Drehung von 91,°61 entspricht. Es hatte also nur eine unerhebliche Drehungsverminderung stattgefunden.

Tabelle 36.

Lävulose und Natriumwolframat $Na_2WO_4 + 2\,H_2O$.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$Na_2WO_4\,2\,H_2O$ in Grammen	$Na_2WO_4\,2\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : WO_3	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	1/25	—	—	—	— 13,°0244	— 91,°097
1	7,2024	1/25	1,314	1/250	1 : 0,1	— 13,°03	— 90,°046
2	7,2024	1/25	6,594	1/50	1 : 0,5	— 11,°0738	— 81,°049
3	7,2044	1/25	13,196	1/25	1 : 1	— 10,°0207	— 70,°084

Gleich nach der Fertigstellung der Lösungen polarisiert, war bei No. 1 und 2 die Drehung gestiegen auf — 92,71 und — 93,97, während Lösung 3, die erst nach Verlauf mehrerer Stunden wegen des nur langsam in Lösung gehenden Salzes gemessen werden konnte, eine kleine Verminderung zeigte. Die in der Tabelle mitgeteilten Zahlen, auch für Lösung 1 und 2, sind die Werte des vierten Beobachtungstages. Es hat also den Anschein, dass die Wolframsäure bezw. ein Wolframat an sich die Drehung der Lävulose erhöhen würde, wenn nicht die aus dem Natriumwolframat hydrolytisch abgespaltenen Hydroxyljonen in bekannter Weise ihre drehungsmindernde Wirkung allmählich ausübten.

Tabelle 37.

Lävulose und Phosphorwolframsäure $P_2O_5\ 12\ WO_3 + 42\ H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$P_2O_5\ 12\ WO_3 + 42\ H_2O$ in Grammen	$P_2O_5\ 12\ WO_3 + 42\ H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis Lävulose : WO_3	$\alpha\ 20^0_D$ für l = 2	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	1/25	—	—	—	— 13,0244	— 91,097
1	7,1944	1/25	1,227	1/250	1 : 0,1	— 13,0165	— 91,05
2	7,2124	1/25	6,136	1/50	1 : 0,5	— 13,0159	— 91,023
3	7,2094	1/25	12,272	1/25	1 : 1	— 13,005	— 90,051

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine P_2O_5 12 WO_3 + 42 H_2O Lösung			Lävuloselösung rein und mit P_2O_5 12 WO_3 + 42 H_2O			
	in 100 ccm Lösung Gramme P_2O_5 12 WO_3 + 42 H_2O	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	in 100 ccm Lösung Gramme P_2O_5 WO_3 + 42 H_2O	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	1,227	22,21	0,00331	1,227	7,2	27,46	0,00260
2	6,136	5,264	0,01398	6,136	7,2	6,47	0,01104
3	12,272	2,874	0,02562	12,272	7,2.	3,116	0,02931

Widerstandskapazität des Gefässes: 0,07365.

Widerstandskapazität des Gefässes: 0,0714907.

Die Annahme, dass das Wolfram vielleicht in Form der komplexen Phosphorwolframsäure die Drehung erhöhen würde, traf nicht zu, es war nur ein kleiner Rückgang zu verzeichnen. Merkwürdiger Weise steigen aber in der Leitfähigkeitstabelle die Werte zum Teil an und es ist das Leitvermögen der stärksten Lösung 3 nach Zuckerzusatz höher als das der entsprechenden Lösung von reiner Phosphorwolframsäure. Es scheinen sich also hier doch in gewissem Maasse Verbindungen zwischen beiden Substanzen zu bilden, wenn auch auf optischem Wege dies nicht zum Ausdruck gelangt.

Tabelle 38.

Lävulose und Urannitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$.

Drehung.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in Grammen	$UO_2(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : UO_2	$\alpha\ 20^0_D$ für $l = 2$	$[\alpha]\ 20^0_D$
0	7,2	1/25	—	—	—	—13,0244	—91,097
1	7,2024	1/25	2,016	1/250	1 : 0,1	—13,0156	—91,033
2	7,2054	1/25	5,04	1/100	1 : 0,25	—13,0302	—92,031
3	7,2044	1/25	10,08	1/50	1 : 0,5	—13,0421	—93,014

Leitfähigkeit.

No. der Lösung	Reine Urannitratlösung: in 100 ccm Lösung Gramme $UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L	Lävuloselösung rein und mit Urannitrat: in 100 ccm Lösung Gramme $UO_2(NO_3)_2\,6\,H_2O$	Lävulose	W in Ω	spezifische Leitfähigkeit L
0	—	—	—	—	7,2	3350	0,0000192
1	2,016	3127	0,00743	2,016	7,2	3534	0,00657
2	5,04	1393	0,01668	5,04	7,2	1598	0,01454
3	10,08	779	0,02984	10,08	7,2	894	0,02600

Widerstandskapazität der Gefässe 23,24833 und 0,0714907.

Das Uransalz erhöhte die Drehung der Fruktose ebenfalls und zwar bleiben die Steigerungen konstant, ohne wie bei der Glukose wieder zurückzugehen. Nur bei Zusatz geringer Mengen, wie in Lösung 1, war ein kleiner Rückgang zu verzeichnen. Die Leitfähigkeit zeigte, wie so oft, nach Zuckerzusatz nur eine geringfügige Veränderung.

Auch hier wurde versucht, die Salpetersäure-

radikale abzusättigen. Genau wie früher bei Dextrose gelang es auch hier nur, die einenhalb Mol. NO_3 entsprechende Menge NaOH hinzuzufügen, ohne dass eine bleibende Trübung eintrat.

Tabelle 39.

No. der Lösung	In 100 ccm Lösung: Lävulose in Grammen	Lävulose in Molen	$UO_2(NO_3)_2 6H_2O$ in Grammen	$UO_2(NO_3)_2 6H_2O$ in Molen	NaOH in Grammen	NaOH in Molen	Molekularverhältnis. Lävulose : UO_2 : NaOH	$\alpha_D^{20^0}$ für l = 2	$[\alpha]_D^{20^0}$
0	7,2	—	—	—	—	—	—	— 13,^{0}244	— 91,^{0}97
1	7,2054	1/25	5,04	1/100	—	—	1 : 0,25	— 13,^{0}302	— 92,^{0}31
2	7,2094	1/25	5,04	1/100	0,4	1/100	1 : 0,25 : 0,1	— 12,^{0}634	— 87,^{0}62
3	7,2064	1/25	5,04	1/100	0,6	1,5/100	1 : 0,25 : 0,15	— 12,^{0}065	— 83,^{0}71

Entgegengesetzt wie bei der Dextrose fiel hier die Drehung gleich ganz bedeutend, trotzdem die Lösungen noch stark sauer reagierten. Die Lävulose verhält sich demnach gegenüber Uranylnitrat ganz anders als die Glukose.

Bei einer allgemeinen Betrachtung der Beeinflussungen, welche die zuletzt besprochenen Körper der sechsten Gruppe des periodischen Systems auf die Drehung der Dextrose bezw. Fruktose ausüben, fällt auf, dass die charakteristischen starken Steigerungen des Drehvermögens, die diese Körper bei anderen Zuckerarten z. B. Mannit hervorbringen, beim Trauben- und Fruchtzucker nicht eintreten. Freie Molybdänsäure drückt bei beiden die Drehung stark herunter, in Form der komplexen Phosphorsäureverbindung vermag sie jedoch kaum einzuwirken. Das kompliziert zusammengesetzte Ammoniumheptamolybdat wirkt verschiedenartig, auf die Glukose drehungssteigernd, auf die Lävulose drehungsvermindernd. Das wolframsaure Natrium vermindert die Drehung ebenfalls, es hat aber den Anschein, als wenn dieses lediglich an dem Alkaligehalt liegt, denn die sonst gegen Hydroxyljonen besonders empfindliche Lävulose zeigt anfänglich eine erhöhte Drehung. Die an Phosphorsäure zu einer komplexen Verbindung gebundene Wolframsäure finden wir hingegen beinahe völlig unwirksam. Das Uran endlich verursacht bei der Glukose einen ebenso schwachen Rückgang der Drehung wie bei der Fruktose eine Steigerung. Ein die im Nitrat enthaltenen Molekeln NO_3 absättigender Zusatz von Natronlauge steigert bei der Dextrose und erniedrigt bei der Lävulose den Wert der spezifischen Drehung.

Kurz zusammengestellt sind die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen etwa folgende:

1) Der Einfluss, den die anorganischen Salze aus den verschiedenen Gruppen des periodischen Systems auf die Drehung der Glukose und Fruktose ausüben, ist im allgemeinen wenig bedeutend. Insbesondere finden sich die bemerkenswerten, durch Verbindungen des Arsens, Molybdäns, Wolframs, Urans und Zirkons an anderen Zuckerarten wie auch an aktiven Oxysäuren hervorgerufenen Drehungssteigerungen bei Dextrose wie Fruktose nicht.

2) Grössere Drehungsänderungen und zwar Verminderung beobachtet man bei Verwendung von solchen Salzen, aus denen sich durch Hydrolyse Hydroxyljonen abspalten. Diese Drehungsverminderung ist jedoch eine Folge der allmählichen Zersetzung der Zuckermolekel unter Bildung von Substanzen anderer Drehungsrichtung oder geringeren Drehvermögens. Die Zersetzung verläuft in der Zeit und konnte für Lösungen einiger freien Alkalien bezw. stärker hydrolytisch gespaltener Salze bei der Dextrose auf polarimetrischem Wege messbar verfolgt werden. So viel die angestellten Versuche schliessen lassen, scheint die Geschwindigkeit der Reaktion unter sonst gleichen Umständen proportional der Konzentration des Hydroxyljons zu sein.

3) Die Chloride der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems verursachen besonders bei der Lävulose erhebliche Steigerung der Drehung, ähnlich wirken Verbindungen von Cer und Thor.

4) Die Leitfähigkeit der angewandten Salzlösungen stieg nach dem Zusatz von Zucker nur in einigen Fällen, so bei Borsäure und Zirkonverbindungen, in den meisten Fällen wuchs nach dem Zuckerzusatz der Widerstand. Da die Leitfähigkeit nicht nur von Natur und Zahl der Jonen, sondern auch von der Reibung derselben bezw. der Zähigkeit der Flüssigkeit abhängt, so ist der beobachtete Rückgang entweder lediglich der Steigerung der Zähigkeit zuzuschreiben oder er entsteht durch Superposition zweier Vorgänge, der Zähigkeitssteigerung und der teilweisen Bildung neuer Verbindungen bezw. Vermehrung der Jonenzahl. Hierbei überwiegt dann aber der erste Vorgang und so ist aus der Leitfähigkeit in diesen Fällen über die Frage, ob in den Zucker-Salz-Lösungen chemische Verbindungen zwischen Zucker und Salz entstehen, eine Entscheidung nicht beizubringen.

5) Die meisten geringfügigen Veränderungen der Drehung, die wir in den Lösungen von Dextrose und Fruktose nach Zusatz von Salzen beobachten, sind nicht auf chemische Verbindungen, sondern auf eine durch das Salz hervorgebrachte Beeinflussung des Dissymmetriegrades der aktiven Molekel zurückzuführen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität zu Bonn ausgeführt.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. R. Anschütz, spreche ich für sein mir während meiner Studienzeit in Bonn erwiesenes Wohlwollen meinen besten Dank aus. Besonders herzlich danke ich aber Herrn Professor Dr. E. Rimbach, auf dessen Anregung ich die Arbeit unternahm und der mir bei Ausführung derselben seine liebenswürdige Unterstützung zu teil werden liess.